## Chemie

der

# Fette, Lipoide und Wachsarten

in zwei Bänden

von

Dr. W. Glikin

Mit 101 Textfiguren

Zweiter Band: Beschreibung, Darstellung und Untersuchung der natürlichen Fette, Öle und Wachsarten, sowie der chemisch-technischen Fettprodukte

Leipzig Verlag von Gebrüder Borntraeger 1913

Alle Rechte,

insbesondere das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Copyright, 1913, by Gebrüder Borntraeger in Leipzig

655

N12.2

Druck von E. Buchbinder (H. Duske) in Neuruppin.

## Inhaltsverzeichnis

A. Pflanzenöle und Pflanzenfette	Seit
I. Trocknende Öle	
Leinöl (Flachsöl) 8. — Tungöl (Chinesisches Holzöl, Ölfirnisbaumöl) 23. — Gynokardiaöl 27. — Perillaöl 27. — Vogelbeersamenöl 28. — Lallemantiaöl 29. — Erdbeerenöl 29. — Himbeerkernöl 30. — Walnußöl (Nußöl) 31. — Weiß-Akazienöl 34. — Gelb-Akazienöl 34. — Kandlemußöl (Bankulnußöl) 35. — Sandbeerenöl 37. — Leinkrautöl 38. — Schwarznußöl 38. — Safloröl 39. — Indisches Lorbeeröl 42. — Rotrepsöl (Nachtviolenöl) 43. — Schöllkrautöl 43. — Manihotöl 44. — Isanoöl (Unguekoöl) 45. — Resedasamenöl (Wausamenöl) 46. — Tabaksamenöl 46. — Kreuzbeerenöl 47. — Johannesiaöl 47. — Bilsenkrautsamenöl 48. — Mohambaöl 48. — Celosiaöl 49. — Parakautschukbaumöl 49. — Argemoncöl 50. — Mohnöl 51. — Sonnenblumenöl 56. — Echinopsöl (Distelöl) 57. — Madiaöl 60. — Spargelsamenöl 61. — Amooraöl (Immergrünbaumöl) 61. — Nigeröl 62. — Tannensamenöl 63. — Fichtennußöl 64. — Stillingiaöl (Talgsamenöl) 64. — Hanföl 65. — Kiefernsamenöl 67. — Fichtensamenöl 68. — Zedernußöl 68. — Koloquintensamenöl 69. — Belladonnaöl 70. — Styraxöl 70. — Essangöl 71. — Fettes Salbeiöl 72. — Neonöl 71. — Myrtensamenöl 72. — Hickoryöl 72.	
II. Halbtrocknende Öle	7
Leindotteröl (Deutsches Sesamöl) 73. — Hederichöl 75. — Schwarzsenföl 75. — Weißsenföl 77. — Gerstensamenöl 79. — Roggensamenöl 79. — Koriandersamenöl 80. — Rüböl 80. — Weizenkernöl 91. — Paprikaöl 92. — Jambaöl 93. — Rettichöl 93. — Wassermelonenöl 95. — Melonenöl 95. — Sojabohnenöl 96. — Bohnenöl 97. — Maisöl 98. — Baumwollsamenöl (Kottonöl) 102. — Kapoköl 113. — Chorisiaöl 114. — Paineiraöl 114. — Persimonöl (Dattelpflaumenöl) 116. — Affenbrotbaumöl 116. — Sesamöl 117. — Kô-sam-Öl 126. — Barringtoniaöl 126. — Leeythisöl 127. — Bignoniaöl 127. — Pithekokteniumöl 127. — Anisöl 127. — Lindenholzöl 128. — Schwammkürbiskernöl 129. — Orangensamenöl 129. — Zitronenkernöl 120. — Äpfelsamenöl 130. — Farnkrautöl 131. — Buchekernöl (Buchenußöl) 131. — Daphneöl 132. — Kürbiskernöl (Kürbissamenöl) 132. — Kurkasöl 134. — Krotonöl 136. — Gartenkressensamenöl 138. — Ravisonöl 141. — Luffaöl 141. — Sekuaöl (Nhandirobaöl) 141. — Mukunaöl 141. — Mabeaöl 142. — Owalaöl 143. — Hirseöl 143. — Bonduknußöl 148. — Kleesamenöl 144. — Paranußöl 145. — Komuöl (Patavaöl) 146. — Parapalmöl (Pinotöl, Parabutter) 147. — Sorghumöl 147. — Daturaöl (Stechapfelöl) 147. — Sicydiumöl 148. — Kajaponiaöl 148. — Kinobaumöl 148. — Dombaöl (Lorbeernußöl) 149. — Haferöl 150. — Öl der Früchte von Brucea antidysenterica 150.	

III. Nichttrocknende Öle
Schwarzkümmelöl 151. — Kirschkernöl 151. — Kirschlorbeeröl 152. — Katapaö (Wildes Mandelöl) 153. — Kastanienöl 153. — Erdnußöl 154. — Ungnadiaö 155. — Lindensamenöl 155. — Inoyöl (Pogaöl) 156. — Pflaumenkernöl 156. — Hartriegelöl 157. — Eichenkernöl 158. — Pfirsichkernöl 159. — Doranaöl 159 — Enzianöl 160. — Mandelöl 160. — Karapaöl (Andirobaöl, Kundaöl) 166. — Apeibaöl 167. — Bärlappöl (Lykopodiumöl) 168. — Täschelkrautsamenöl 167 — Öl von Aspidium Athamanticum 168. — Öl von Moquilla tomentosa 168. — Öl von Aorocomia totai 169. — Duhuduöl 169. — Karikaöl (Melonenbaumöl 169. — Aprikosenkernöl 169. — Quittensamenöl 172. — Kapuzinerkressenöl 173 — Kaffeebohnenöl 173. — Madolöl 174. — Iryaöl 174. — Divikaduroöl 174 — Anakardienöl 174. — Arachisöl 175. — Telfairiaöl (Koëmeöl, Talerkürbisöl 188. — Aegiphiaöl 189. — Basiloxylonöl 189. — Kalifornisches Muskatöl 189 — Weizenmehlöl 190. — Pistazienöl 190. — Rhus-glabra-Öl 190. — Akajuöl 191. — Teesamenöl 192. — Kilimandscharo-Nußöl 193. — Strophantusöl 193 — Paradiesnußöl 194. — Behenöl 195. — Karpatrocheöl 196. — Haselnußöl 196. — Holunderbeerenöl 198. — Olivenöl 200. — Türkischrotöl 215. — Javaolivenöl 215. — Olivenkernöl 216. — Javamandelöl 217. — Caŷ-doc-Öl 218 — Reisöl 219. — Strychnosöl (Brechnußett) 220. — Paulliniaöl 222. — Senegalwurzelöl (Klapperschlangenwurzelöl) 222. — Inoyöl 223. — Ximeniaöl 223. — Maulbeersamenöl 224. — Coulanußöl 225. — Sapindusöl 226. — Traubenkernöl 226. — Rizinusöl 228.
Pilzfette
Fliegenpilzöl 235. — Parasolpilzfett 236. — Wollschwammfett 236. — Samtfußfett 237. — Eierschwammöl 237. — Löcherpilzfett 237. — Semmelschwammöl 237. — Stachelpilzöl 237. — Bärentatzenöl 238. — Staubpilzfett 238. — Mutterkornöl 238.
IV. Feste Fette
Lorbeerfett 239. — Chaulmugraöl 241. — Mafuratalg 242. — Pongamöl, Korungöl,

Kagooöl 243. — Palmöl, Palmfett, Palmbutter 244. — Auaraöl, Tukumöl 251. Sunteitalg 252. — Kelakkifett 252. — Bengkutalg 252. — Karapafett, Tulukunaöl, Tulukunafett, Andirobaöl 252. — Psidium-Guajavafett 254. Rübsensamenfett 254. — Anisospermafett 254. — Malukangbutter 254. -Kadamfett 255. — Illipetalg, Mahwabutter, Bassiaöl 255. — Mowrahbutter, Bassiaöl 257. — Champakafett 258. — Sheabutter, Shibutter, Galambutter, Bambukbutter, Vegetabilischer Talg 259. — Akeeöl 261. — Makassaröl, Schleicheriafett 261. — Surinfett 263. — Sawarifett, Sawaributter, Suarinusöl 264. — Chailletiafett 264. — Muskatbutter 265. — Myrtenwachs, Myrikawachs 269. — Kokosnußöl, Kokosfett, Kokosbutter 270. — Micheliafett 279. — Niatuotalg 279. — Borneotalg, Tangawangfett 280. — Rambutantalg 282. — Phulwarabutter, Fulwabutter, Indische Butter, Sheabutter 283. — Aourakernöl 284. — Kusuöl 284. — Teglamfett 285. — Chinesischer Talg, Stillingiatalg, Vegetabilischer Talg 285. — Kakaobutter 289. — Kokumbutter 296. — Mkanifett 297. — Hydnokarpusöl 298. — Lukraboöl 299. — Gambogebutter 299. — Dikafett, Dikabutter 300. — Taririfett 301. — Affendornfett 302. — Gewürzbuschöl, Fieberbuschöl 302. -- Cay-Cay-Fett, Cochinchinawachs, Irvingiabutter 302. — Urukuhubafett, Urukubafett, Bikuhybafett 304. — Niamfett 305. — Muritifett 305. — Mokayaöl, Mokajabutter, Makasubaöl 306. — Öl von Cocos acrocomoides 307. — Maripafett 307. — Palmkernöl, Kernöl 308. — Advokatoʻil. Perseafett, Alligatorbirnenöl, Aguakatafett 313. — Tangallakfett 313. — Japanusig, Sumachwachs, Japanwachs 314. — Njawebutter, Adjabutter, Njariöl

Hauskatzenfett 392. — Vielfraßfett 393. — Iltisfett 394. — Bärenfett 394. Fuchsfett 394. — Luchsfett 395. — Wildkatzenfett 396. — Schweinefett 396. — Rinderfett (Rindertalg) 421. — Hammelfett (Hammeltalg) 430. - Hühnerfett 433. - Truthahnfett 434. - Wasserhuhnfett 435. - Kranichfett 435. — Taubenfett 436. — Starenfett 436. — Hausentenfett 436. —

Gänsefett 437. — Wildgansfett 439.

b) Milchfette
Butter, Kuhbutter (Kuhbutterfett) 439. — Büffelmilchfett 485. — Ziegenbutter 486. — Schafbutterfett 487. — Frauenmilchfett 488. — Eselsmilchfett 492. — Renntiermilchfett 493. — Kamelmilchfett 493. — Stutenmilchfett 493. — Gamoosekuhbutter 494. — Fett der Walfischmilch 494.
Reduzierte Fette
Pflanzliche Fette
Butterfett 498. — Schweinefett 498. — Oleomargarine 498.
C. Wachsarten
I. Pflanzenwachse
Karnaubawachs, Cearawachs 499. — Palmwachs, Ceroxylin, Cerosiline 502. — Pisangwachs 502. — Okubawachs 503. — Kandelillawachs 504. — Flachswachs 504. — Jasminblütenwachs 505. — Tuberkelwachs 505. — Rhimbawachs 506. — Gondangwachs, Javanisches Wachs, Fliegenwachs 506. — Kuhbaumwachs 507. — Okotillawachs 507. — Schellackwachs 508. — Baumwollwachs 508. — Balanophorenwachs 509. — Raphiawachs 509. — Kurkaswachs 510.
II. Tierwachse
a) Flüssige Tierwachse
b) Feste Tierwachse
D. Materialien und Produkte der Fettindustrie
1. Azetin
2. Margarine
Bestandteile der Margarine
Gewinnungsmethode nach Mége-Mouriès
Darstellung des "premier-jus"
Eigenschaften und chemische Zusammensetzung der Margarine
Der Verbutterungsprozeß in den Kirnmaschinen
Zusammensetzung der verschiedenen Margarinesorten Fabrikation von Margarineschmalz: nach 1. der nordischen
(alten) und 2. nach der österreichischen (neuen) Methode .

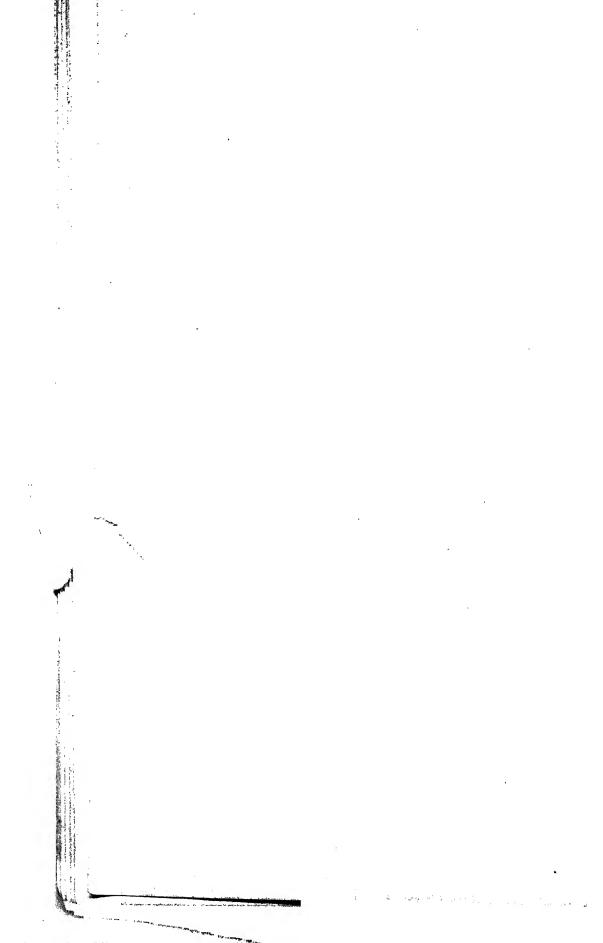
	Inhaltsverzeichnis	VII
		Scite
	Zusammenstellung der Bestandteile des Margarineschmalzes .	561
	Unterschied der Margarine von der Naturbutter	562
•	Nachweis von Eigelb in der Margarine	563
	Äthylbutyrats	564
	Quantitative Bestimmung von Butter in der Margarine	564
3	Wollöle, Wollspicköle, Wollspickmittel, Wollspickschmalzöl	565
	Verwendung und Bestandteile der Wollöle	565
	Selbsterwärmung der Wollöle	565
	Prüfung der Wollöle auf Selbsterwärmung durch die Oxydation	
	mittels des Mackeyschen Apparates	566
	Bestimmung des Flammpunktes der Wollöle mittels des	
	Richardschen Apparates	567
	Bestimmung des Unverseifbaren in Wollölen	567
4.	Firnis, Leinölfirnis, Ölfirnis	569
	Trockenstoffe, Sikkative	569
	Bildung von Firnis aus Leinöl	570
	Darstellung von Metallsalzen der Fettsäuren	571
	Darstellung des Leinölfirnisses a) durch Kochen des Leinöles mit den getrockneten und gepulverten Trockensubstanzen	
	auf dem Wasserbade, b) auf kaltem Wege durch Schütteln	
	des Gemenges und e) durch Kochen mit Dampf	572
	Prüfung eines Leinöles	573
	Bestimmung von rohem Leinöl in Firnissen mittels der Hexa-	
	bromidprobe	575
	Konstanten und Variablen von Handelsfirnissen	577
	Gefällte und geschmolzene Sikkative	579
	Untersuchung der Sikkative	579
	Darstellung der Druckerschwärze (Buchdruckfirnis)	580
	Darstellung und Analyse der Öllacke	581
5	Geblasone Öle, Oxydierte Öle	583
	Darstellung der geblasenen Öle	583
	Chemische Veränderung der geblasenen Öle	584
	Linoleum	590
	Linoleum	
	aus Linoxyn	593
	aus Linoxyn	
	nacottschen Verfahren	594
6	Kautschuksurrogate, Faktis	595
	Darstellung und Eigenschaften der braunen und weißen Faktis	595
	Zusammensetzung weißer Faktis	596
		1 - 2
•		
J.		

	Zusammensetzung verschiedener Faktissorten Bestimmung des Schwefels in den Faktis	
7.	Türkischrotöl	
	Darstellung des Türkischrotöles Zusammensetzung des Türkischrotöles	599
	Bestimmung der Gesamtmenge des Türkischrotöles	otores
	des Gesamtfettes des Türkischrotöles	
	des Neutralfettes des Türkischrotöles	• •
	" der Fettschwefelsäuren (löslichen Fettsäurer	ı) des
	Türkischrotöles	
	" des Ammoniaks und Natriumhydrats des Tür	kisch-
	rotöles	
	" der Schwefelsäure des Türkischrotöles	
8.	Stearinfabrikation	
8	a) Technisches Stearin	•
	1. Verseifung mittels Basen	• •
	<ul> <li>α. Verseifung der Fette mit Kalk unter gewöhnlichem</li> <li>β. Verseifung der Fette mit wenig Kalk bei Hochdig.</li> <li>γ. Verseifung der Fette mit Magnesia und Zinkoxyo</li> </ul>	ruck .
	2. Verseifung mit Schwefelsäure. Saure Versei	funo
	3. Gemischtes Verfahren	
	4. Verseifung mit Wasser	
	5. Verseifung nach dem Twitchellschen Verfahr	en .
	Prüfung der Zwischenprodukte des Verseifungs zesses	pro-
b	) Darstellung von Kerzenmaterial aus Ölsäure	
	) Kerzenfabrikation	• •
	1. Talgkerzen	
	2. Stearinkerzen	• •
	3. Paraffinkerzen	• •
	Eigenschaften und Darstellung des Paraffins	, .
	Untersuchung des Paraffins	
	Bestimmung des Erstarrungspunktes des Paraffins	nach
	der deutschen, englischen, amerikanischen Probe	
	Probeziehen der Paraffinschuppen	
	Bestimmungen von Verunreinigungen im Rohparaffin	
	", des Schmelzpunktes des Paraffins .	: .
	Bestimmung des Wassers durch a) Destillation aus Kupferflasche, b) nach Prices Company Methode	einer
	Bestimmung des Öles	• •
	-	

	Inhaltsverzeichnis
	s
	Weichparaffin und Hartparaffin 6
	Löslichkeit der Paraffine 642, 6
	Spezifisches Gewicht der Paraffine 6
	Darstellung von Kerzen aus Paraffin 6
	Kompositionskerzen 6
	Nachweis von Ceresin im Paraffin 6
	4. Ceresinkerzen 6
	Untersuchung des Ozokerits 6
	Darstellung des Ceresins 6
	Nachweis und Bestimmung von Harz und Karnaubawachs
	im Ceresin
	Nachweis von Paraffin im Ceresin 6
	Bestimmung des Schmelz- und Tropfpunktes des Ceresins 6
	5. Walratkerzen 6
	6. Wachskerzen 6
	Konstanten des Montanwachses 6
7.	
a)	Technische Ölsäure. Olein. Elain 6
	Saponifikationsolein, Gewinnung des Oleins 6
	Seifenolein, Gewinnung des Oleins 6
	Destillatolein, Gewinnung des Oleins 6
	Analyse typischer "Oleine" 652, 6
	Bestimmung der unverseisbaren Bestandteile im Olein . 6
	Nachweis von Leinöl im Olein 6
9. S	eifenfabrikation
٦.	Harte Seifen, Natronseifen 6
	Darstellung der Seifen nach dem kalten Versahren 6
	" der Seifen nach dem heißen oder Kochversahren 6
	" der Seifen durch Verseifung m. Natriumkarbonat 6
	Leimseisen
2.	Weiche Seifen, Schmierseifen oder Kaliseifen 6
	Darstellung der Seifen 6
	•
	Toilettenseifen
	b) Darstellung der Seifen durch kalte Parfümierung von fettiger geruchloser Seife
	c) Darstellung der Seifen durch direkte kalte oder warme
	Verseifung 60
	Transparente Seifen, Schaumseifen, Bartseifen 60
	Bewertung der Seifen 60
	1. Wasserbestimmung, Gesamtalkaligehalt der Seifen 60
	2. Nachweis und Bestimmung des freien und kohlensauren
	Alkali der Seifen 6
	3. Bestimmung des Gesamtfettes der Seifen 66

	4. Bestimmung des Neutralfettes der Seifen
	5. Bestimmung und Nachweis der Harzsäuren und des Un-
	rrangartharen
	6 Restimmung der in Alkohol unlöslichen Substanzen.
	7. Bestimmung der wasserlöslichen Substanzen, Karbonate,
	Silikate und Borate der Alkalien, Chloriden und Sulfate
	des Natriums
	8. Wasserunlöslicher Teil
	9. Organische Substanzen. Stärke und Leim
	10. Glyzeringehalt der Seifen
	11. Bestimmung des Zuckers der Seifen
	12. Bestimmung der Karbolsäure in Seifen
	13. Nachweis des Alkohols in Seifen
3.	Seifen mit besonderen Zusätzen
0.	a) Glyzerinseife
	b) Gallseife, Fleckseife
	c) Sand- und Bimssteinseifen
	d) Medizinische Seifen
	Teerseife. — Schwefelseife. — Kampferseife. — Lebertranseife. — Bor-
	seife. — Salizylseife. — Karbolseife. — Sapo medicatus. — Sapo kalinus.
4.	Unlösliche Seifen
	Bleiseife. — Bleipflaster. — Kalziumseife. — Strontiumseife. — Barium-
	seife. — Aluminiumseife. — Zinkseife. — Magnesiaseife. — Mangan-
	seife. — Eisenseife. — Nickelseife. — Kobaltseife. — Chromseife. — Kupferseife. — Silberseife. — Goldseife. — Kalkresinat. — Mangan-
	resinat. — Bleiresinat. — Kupferresinat 678—680
10. 6	llyzerinfabrikation
1.	Rohglyzerin
	a) Saponifikationsglyzerin
	b) Destillationsglyzerin
	c) Laugenglyzerin
	Bestimmung des Glyzeringehaltes im Rohglyzerin.
	a) Extraktionsverfahren
	b) Azetinverfahren
	c) Jodidmethode von Zeisel und Fanto
	d) Hehners Bichromatmethode
2.	Destilliertes Glyzerin
	•
•	
	2. Dynamitglyzerin
	Nachweis von organischen Verunreinigungen
	Nachweis von freien Fettsäuren.
	Nitrierungs- und Scheidungsprobe

			XI eite
	3.	Kalkfreies, weißes destilliertes Glyzerin 68	89
		Kalk 689. — Magnesia 689. — Eisen 689. — Arsen 689. — Arsenwasserstoff 689. — Chlor 690. — Blei 690. — Sulfate 690. — Sulfite 690. — Hyposulfit und Sulfit 691. — Organische Substanzen 691. — Freie Säuren 691. — Akrolein und Aldehyd 691. — Zucker 692.	89
		Quantitative Bestimmung der Verunreinigungen des Glyzerins	ΛO
		Asche und organische Substanzen 69	93 93
		***	94
			95 95
			95
			01 05
		- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	บก
11.		oëllon und Dégras. Gerberfett, Lederfett, Weißgerber-	
	d	égras, Weißbrühe, Weißgerberfett 70	09
	D	arstellung der Dégras nach der deutschen oder englischen	
	n		10 10
			11
	G		11
	D		11
		nterschied zwischen den ursprünglichen Ölen und den daraus	
		dargestellten Lederfetten	l. I.
	A	nalyse von Weißgerberdégras und Dégras (Moëllon) 71	12
	W	asser 712. — Asche 712. — Mineralsäuren 713. — Fett und unlösliche Substanzen 714. — Freie Fettsäuren 714. — Unverseifbare Substanzen 714. — Oxydierte Säuren (Dégrasbildner) 715.	
	$Z_1$	asammensetzung verschiedener Dégrassorten 71	.6
	Cl	nemische Konstanten verschiedener Dégrassorten 71	.7
	A	nalyse einiger Dégrassorten und Moëllonproben 719, 72	10



## Beschreibung der natürlichen Fette, Öle und Wachsarten und Methoden für deren Darstellung und Untersuchung

Dieser Teil bringt eine systematische Zusammensetzung der bekanntesten und gebräuchlichsten Fette, Öle und Wachsarten nach der im Bd. I, S. 131 angegebenen Klassifikation. Zunächst wird auf die Abstammung und das Vorkommen eines jeden Fettes resp. Öles hingewiesen, dann werden die verschiedenen Darstellungsmethoden beschrieben und die chemische Zusammensetzung, sowie die physikalischen und chemischen Eigenschaften nach den in Bd. I beschriebenen Methoden angegeben, wobei die physikalischen und chemischen Konstanten tabellarisch geordnet sind. Bei der Untersuchung der Fette sind die verschiedenen Faktoren berücksichtigt worden, wie z. B. verschiedene Spielarten einer und derselben Spezies, Ursprung, Klima, Darstellungsweise usw., die ein Schwanken der Konstanten verursachen.

## A. Pflanzenöle und Pflanzenfette

Die Einteilung der Pflanzenfette, die sich auf die chemische Verwandtschaft der Fette, die im botanischen Sinne verwandten Pflanzen entstammen, ist nicht durchführbar, da die chemische Verwandtschaft sich nur auf Fette, die aus denselben Pflanzenteilen stammen, bezieht. Es sollen daher bei der Einteilung nur diejenigen chemischen Bestandteile in Betracht gezogen werden, durch die Fette charakterisiert werden können, so z. B. die ungesättigten Fettsäuren mit mehreren Doppelbindungen, denen die Fette ihre Trockenfähigkeit verdanken, ferner die ungesättigten Fettsäuren überhaupt, deren Gegenwart den Schmelzpunkt erniedrigt usw.

### I. Trocknende Öle

Die trocknenden Öle zeichnen sich durch ihren hohen Gehalt an Glyzeriden der Linolsäure und der Linolensäure aus, daher auch ihre Eigenschaft, aus der Luft viel Sauerstoff anzuziehen und zu einer elastischen Haut zu trocknen. Dieses Trockenvermögen steht auch in direkten Verhältnis zu ihrer hohen Jodzahl. Sie sind bei gewöhnliche Temperatur flüssig.

#### Leinöl. Flachsöl

Huile de lin. - Lenseed oil, Flaxseed oil. - Olio de lino

Vorkommen. Dieses Öl wird aus den Samen des Leines ode Flachses, Linum usitatissimum, gewonnen. Der Flachs stammt au dem Oriente; seine Kultur verbreitete sich nach allen Ländern; er wirdhauptsächlich in Rußland und Indien, Nordamerika, Ägypten, Kanada Argentinien und Brasilien in größeren Mengen zum Zwecke der Leinöl gewinnung kultiviert. So unterscheidet man im Handel die verschiedener russischen, indischen, argentinischen — La Plata-Saat, amerikanische usw. Saaten. Von den russischen Saaten liefert die baltische, als die reinere Saat, ein besser trocknendes Leinöl als die südrussische, die etwa 5% Hanfsamen oder Ravisonsamen enthält; die indische Saat ist meist mit wilden (fremden) Samen verunreinigt, liefert aber ein gut trocknendes Öl, wenn die letzteren vor dem Pressen entfernt werden Auch die La Plata-Saat enthält stets viel Unkraut und und Prinkenfasern.

Die Samen enthalten 30—36% Öl. Die Menge des Örschen sin der Leinsaat hängt von dem Ursprungsorte, Klima, von der Durchschalten z.B. nach Shukow die nordrussischen sin den etwa 32% und die südrussischen etwa 36% Öl. Indische Samen zur liefert 37—41% Öl. Schindler und Waschata fanden in 45 Samenproben einen Durchschnittsgehalt von 39,48%. In den Samen verschiedener Provenienz wurde folgender Ölgehalt gefunden:

	_			-			-						
Kalkutta												40,16	0/o
Bombay												41,03	"
Rußland												37,96	77
Marmara												41,27	22
Küstendje												38,47	"
Levante												40,04	22
Ungarn												37,13	77
Marokko												37,75	"
Nordameri	ka											36,41	22
	Bombay Rußland Marmara Küstendje Levante Ungarn Marokko Nordameri	Bombay . Rußland . Marmara . Küstendje Levante . Ungarn . Marokko . Nordamerika	Bombay Rußland Marmara Küstendje . Levante Ungarn Marokko Nordamerika	Bombay Rußland Marmara Küstendje Levante Ungarn Marokko Nordamerika	Bombay	Bombay	Bombay	Bombay Rußland Marmara Küstendje Levante Ungarn Marokko Nordamerika	Bombay	Bombay	Bombay	Bombay Rußland Marmara Küstendje Levante Ungarn Marokko Nordamerika	Kalkutta       40,16         Bombay       41,03         Rußland       37,96         Marmara       41,27         Küstendje       38,47         Levante       40,04         Ungarn       37,13         Marokko       37,75         Nordamerika       36,41         La Plata       37,59

Darstellung und Eigenschaften. Das Leinöl wird 1. durch kaltes Pressen gewonnen, wobei man ein goldgelbes Öl von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch und Geschmack erhält; dieses Öl dient als Speiseöl und zum Backen und wird in Rußland, Polen, Ungarn und im Spreewald in beträchtlichen Mengen verbraucht. 2. Durch warmes Pressen resultiert ein dunkleres, bernstein- bis bräunlichgelbes Öl von intensiverem Geruch und Geschmack als beim Kaltpressen — dieser Geruch und Geschmack ist durchdringend scharf, süßlich bitter, hinterher kratzend; diese Ölsorte dient für die verschiedenen technischen

Verwendungen. 3. Durch Extraktion gewonnenes Öl hat einen an Fischtran erinnernden Geruch und eine je nach dem Extraktionsmittel verschiedene Farbe; es enthält mehr ungesättigte und weniger flüchtige Säuren als das gepreßte.

Die Leinsamen liefern:

durch	kaltes Pr	ressen	etwa				$22^{0/0}$	Öl
durch	heißes P	ressen	etwa	,			28 "	"
durch	Extraktio	n etw	a .				38 "	12

Zur Gewinnung des Leinöles wird in der Regel 3-6 Monate alter Samen genommen, da das Öl aus frischen Samen infolge von anhaftender Feuchtigkeit und von Schleimstoffen trübe ist. Beim Aufbewahren des Öles scheiden sich das Wasser und die Schleimstoffe aus. Der Schleim scheint die Trocknung des Leinöles zu verhindern. So wurde die Beobachtung gemacht, daß Firnisse, Lacke und Linoleum aus nicht vollkommen entschleimten Ölen hergestellt, matt werden und rufen bei den Anstrichen eine Schleierbildung hervor, was besonders in der Kälte und bei feuchtem Wetter eintritt. Um die Brauchbarkeit des Leinöles für Firnis- und Lackbereitung festzustellen, erthitzt man es in einem Reagenzrohr auf 270-300° C, wobei sich der anwesende Schleim als gelatinöse Masse ausscheidet, und man bezeichnet diese Ausscheidung als "Brechen" oder "Flocken" des Leinöles. Die Schleimstoffe bestehen aus Phosphaten und wenig Sulfaten. G. Thompson 1) erhitzte eine frisch ausgepreßte Leinölprobe auf 200° C und fand 0,277°/o dieser Schleimstoffe, die aus 47,79 % Asche bestanden. Die Zusammensetzung der Asche war:

Kalk Magnesia	, ,	Phosphors Schwefels			,
Thompson fand in and					
in einem frischen am	erikanischen l	Leinöl		$0,1429^{0}/_{0}$	Asche
	22				77
in einem gut abgeset	zten amerikar	nischen Lei	nöl	0,0609 "	22
im besten amerikanis	chen Lacklein	ıöl		Spuren.	
Thompson ist der An	sicht, daß da	s Brechen	des	Leinöles d	lurch di

Anwesenheit der Schleimstoffe resp. von Phosphaten und wenig Sulfaten des Kalziums und Magnesiums verursacht wird.

Der durch Extraktion von Leinsamen mit kaltem Wasser isolierte Schleim, dessen Hydrolyse (nach dem Behandeln mit Alkohol) mit einprozentiger Schwefelsäure Dextrose, Galaktose, Arabinose und Xylose lieferte, konnte nicht von Hilger<sup>2</sup>) mit dem durch das Brechen des Leinöles entstehenden identifiziert werden.

2) Hilger, Chem. Ber. 36, 3198 (1903).

<sup>1)</sup> G. Thompson, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 10, 255 (1903).

Physikalische und chemisch

Spez	ifisches Gewicht	Erstarrungs- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl
10 12 15 20 25	0,9385 0,9364 0,9350 0,9325 0,9300	} _			
12 25 50 94	0,939 0,930 0,921 0,881	} _			
15	0,93150,9345		_	173,5—187,7 nach Wijs 185,5—205,4	
15 99	0,932—0,937 0,8809	} _	189—195		
$\frac{\overline{15,5}}{15}$	0,9342		190,2—192,7		
$\frac{15,5}{15,5}$	0,93160,9410	25	192,2—195,2		95,5
17,5 18 18	— 0,9305—0,9370 0,9299 rohes Öl 0,9411 gekochtes	} _	187,6—192,4 '—		
15 15 — 15 15,5	0,9305—0,9352 0,9333—0,9337 0,9224—0,9475 0,930—0,933	— — — — —18 bis –21		nach Wijs 176,3—201,8 187,3—188,3 — —	— — —
15,5 15,5 15,5	0,931—0,938 0,9337		191,5	160—180	94,81
20 —	0,9275—0,9355		190—195 — 195,2	171—190	A
		· —	187,6 190—192	183—188 — —	
-	_	_	_	nach Hübl 164—185 nach Wiis 177,6—196,5	} -

Konstanten des Leinöls

Therm	alproben		Refi	aktometera	nzei	ge		The state of the s
Brom- thermal- probe	Maumené- probe ° C	im Oleo- refrakto- meter bei 25 ° C	i	m Butter- raktometer	В	rechungs- index	Viskosi- tät	Autor
						_		Schüdler
					_		_	Saussure
	Spez. Temper. 320-349							Thomson, Ballantyne
			25	81-85,5			-	Thomson, Dunlop
	104–111			_	_		-	Allen
	122-126			_	_		_	De Negri, Fabris
			$\frac{20}{25}$	84–90 81–87	}-		_	Lewkowitsch
					, —			Filsinger
-				\		877070mm#		Stilwell
	90—106		25   40	 84-84,5   72,5 			   bei 70°F 211,7	Wijs Itallie Utz Thyasen Gill u. Lamb Croßley, Le Sueur Holde
	_		_	_	_			Chateau Moore
	<u></u>		_		_			Williams
		_	_	_	60	1,4660	_	Dietrich Thörner
	-	_	15	87-91,6	_		_	Sjollema

Sperbei ° C	zifisches Gewicht	Erstarrungs- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl
			189,8		
				181,8	
					170—181
				<u> </u>	173—190
		- - - -			171-179
					. —
			<b>-</b>	_	
		_			
				_	
	-			_	
	_	_		_	
	_				
		_	. —	_	
			<u> </u>		

## Physikalische und chemische Kon

			rnysi	Ransene	ина спеті	sche Kon
Spezifiso	ches Gewicht	Erstarrungs- punkt	Schmelz- punkt ° C	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Mittleres Molekular- gewicht
$15,5 \\ \underline{99} \\ 15,5$	0,9233 0,8612	} 17,5	24,0			307,2
$\frac{100}{100}$	0,8925			_		
		13,3	17			100000,00000
		13,5	_		196	
-		16-17	20-21			
		19-20,6	-			
	_	Titertest 19,0—19,4 20,2—20,6				
	-		unter 13		198,8	
				194,6	201,8	288,2
			·		<u> </u>	283.
-						279.
-						
-						
-				_	<u> </u>	
-						

Thermal	proben	Refr	akto	meteranzei,		±		
Brom- thermal- probe	Maumené- probe	robe refraktometer		fraktometer refraktometer			Viskosität	Autor
° C	°C	bei 25 ° C	bei OC		bei OC		Þ	
							_	Tortelli u. Pergami
					<b> </b> —			Visser
				******				Benedikt
	_							Ulzer
						_		Shukow
30,4-31,3								Hehner u. Mitchell
31,4-32,5 $29,8-30,5$	$\}$ 128-145	_			_			Archbutt
3033				_				Bromwell, Meyer
	103	_						Maumené
	104-124			_				Baynes
<del></del> ,		+48  bis + 53				_		Jean
		$+48  \mathrm{bis} + 52$						Bruyn, van Leent
-		$+50  \mathrm{bis} + 54$				[]		Pearmain
			40	74,5		0		White
			-	-	15	1,4835	-	Strohmer
			-	-	20	1,4800		Harvey

### stanten der Fettsäuren des Leinöls

Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Azetyl- zahl	Brechungs- index bei 60°C	Hexabromid	Autor
				<del></del>	Allen
_		*****			Archbutt
					Hübl
			1,4546	Name	Thörner
159,85		Vacantalism			De Negri u. Fabris
179—192					Holde
179—209,8	208-209,8			30-41,9	Lewkowitsch
_				Personnel	"
Manadaminjapan					Dietrich
Mindred to the state of the sta				<del></del>	Tortelli u. Pergami
178,5					Williams
		85		<del></del>	Benedikt u. Ulzer
	201,4				Tortelli u. Ruggeri
	190,1—193			-	77 77
_				1823	Hehner u. Mitchell
	(			29,131,3	Walker u. Warburton

Ein von J. Kochs<sup>1</sup>) untersuchter Leinölbodensatz enthielt 11,3% Eiweißsubstanz, 9,1% Asche und etwa 80% Linoxyn.

Das Brechen des Leinöles wird durch die Raffination, durch die Entfernung der Verunreinigungen am leichtesten verhindert. Man behandelt zu diesem Zweck das Leinöl mit 1—2°/o einer stark konzentrierten Schwefelsäure, wodurch die dabei entstehende verkohlte Masse die Hauptmenge der Verunreinigungen mit sich niederreißt. Eine entschleimung und zugleich Entfärbung des Leinöles soll man durch die Filtration des Öls durch Aluminium-, Magnesium-, Hydrosilikat-, Florida-, Bleicherde leicht erreichen können. Nach Niegemann²) sollen jedoch die zum Entschleimen empfohlenen chemischen Mittel nicht immer wirken. Kalkhydrat ist das ungeeignetste, weil sich Kalklinolate usw. bilden, die in den Ölen leicht löslich sind. Erhitzt man mit Kalkhydrat behandeltes Öl, so färbt es sich braun und wird bei weiterem Erhitzen immer dunkler. Aus der Farbenveränderung kann man erkennen, ob zum Entschleimen chemische Mittel benutzt worden sind.

Andés<sup>3</sup>) untersuchte, welchen Einfluß die Kälte auf Leinöl haben kann, und fand, daß reines, klares, nicht brechendes Leinöl der Kälte bis unter — 30° C ausgesetzt werden kann und dabei klar und blank zu bleiben, weder Ausscheidungen noch suspendierte Flöckchen aufzuweisen und beim Erhitzen auf 270° C normale Entfärbung ohne zu brechen (flocken) zu zeigen.

Zusammensetzung. Der Gehalt des Leinöles an freien Fettsäuren, auf Ölsäure berechnet, betrug in 10 von Nördlinger untersuchten technischen Proben 0,41—4,19%, im Mittel 1,57%. Rohes Leinöl enthält nach Parker Ilhiney 1,51%, entsprechend der Säurezahl 3, eine mehrere Jahre alte Probe gab die Säurezahl 7,1. Lewkowitsch fand in Leinölproben von bester Kalkutta-, Petersburger- und baltischer Saat die Säurezahlen zu 1,3 und in einem Öl aus feinster und reinster, 13 Jahre gegen Luft und Licht geschützt aufbewahrter baltischer Saat zu 7,2.

Das Leinöl enthält nach Mulder etwa 10% Glyzeride fester Fettsäuren, die aus gleichen Teilen Palmitinsäure und Stearinsäure bestehen. Tolman und Munson\*) konnten jedoch nach derselben Methode (Bleisalz-Äthermethode) aus Leinöl nur 3,88% fester Fettsäuren isolieren, was zu der Annahme führt, daß den Mulderschen festen Fettsäuren noch bedeutende Mengen flüssiger Fettsäuren anhafteten. Berechnet man die Jodzahl des Leinöles unter Zugrundelegung folgender

<sup>1)</sup> J. Kochs, Untersuchung von Leinöl-Bodensätzen. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13, 88 (1906).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Niegemann, Über Entschleimung von Leinöl. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13, 115 (1906).

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Andés, Welchen Einfluß haben Kältegrade auf Leinöl. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12, 79 (1905).

<sup>&#</sup>x27;) Tolman und Munson, Journ. Amer. Chem. Soc. 960, (1903).

von Hazura und Grüßner<sup>1</sup>) angegebenen Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren des Leinöles

> $5^{0}/_{0}$ Linolensäure . . Ölsäure . . . . Linolsäure . . . 15% Isolinolensäure . 65%,

so würde man zu der Zahl 214,5 gelangen, die nie beobachtet worden ist.

Fahrion<sup>2</sup>) berechnete im Leinöl auf Grund der von Hazura angegebenen leichten Löslichkeit des Hexabromides der Isolinoleusäure in Äther nur 10% Linolensäure und 17,5% Ölsäure, so daß sich die Zusammensetzung des Leinöles nach ihm in folgender Weise gestaltet:

Unverseifbares									$0.8^{0}/_{0}$
Palmitinsäure	und	My	ris	tins	säu	re			$0.8^{0}/_{0}$
Ölsäure									17,5%
Linolsäure .									$26,0^{0}/_{0}$
Linolensäure									10,0%
Isolinolensäure									$33,5^{\circ}/_{\circ}$
Glyzerinrest									$4,2^{0}/_{0}$

Lewkowitsch wendet sich gegen die von Fahrion augegebene zu niedrige Zahl von 10% für Linolensäure und zu hohe von 17,5% für Ölsäure. Dagegen stimmen die von Fokin<sup>3</sup>) erhaltenen Werte mit denen von Lewkowitsch4) ziemlich gut überein. Fokin stellte die Bromadditionsprodukte der Leinölfettsäuren dar und erhielt stets 22 bis 29% Hexabromide. Auf Grund dessen und der Jodzahl spricht er die Annahme aus, daß das Leinöl 22-25% Linolensäure enthält, daß aber die Linolsäure unter den Fettsäuren vorherrscht, daß ferner im Leinöl ca. 5% feste Fettsäuren vorhanden sind. Letztere Zahl stimmt weder mit den von Mulder und von Fahrion angegebenen noch von Lewkowitsch erhaltenen Zahlen überein. Bedford 5) stellte auf Grund der Sauerstoffaddition fest, daß im Leinöl 78% Linolsäure und 22% Linolensäure vorhanden sind.

Die Menge der unverseifbaren Bestandteile schwankt in guten Handelssorten zwischen 0,3 und 1,3% und steigt nach den Angaben von Niegemann<sup>6</sup>) in argentinischen Ölen bis auf 2%, was jedoch von Fendler 7) und von Ulzer und Baderle widerlegt wurde. Nach Thomson und Ballantyne<sup>8</sup>) schwankt die Menge des Unverseifbaren zwischen 1,09 und 1,28%, nach Thomson und Dunlop®) zwischen 0,88 und 1,25%, nach Bach zwischen 0,32 und 0,92%, nach R. Williams in rohem

<sup>1)</sup> Hazura und Grüßner, Monatshefte f. Chem. 7, 216, 637 (1886); 8, 147, 260 (1887); 9, 180 (1888).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Fahrion, Zeitschr. f. angew. Chem. 16, 1193 (1903). 8) Fokin, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 9, 190 (1902).

Lewkowitsch, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5, 211 (1898).

<sup>5)</sup> Bedford, Dissertation Halle a. S. 1906.

<sup>6)</sup> Niegemann, Chem. Ztg. 1904, 97, 724, 829, 895.
7) Fendler, Chem. Ber. 14, 149 (194); Chem. Ztg. 1904, 841; 1906, 832.
8) Thomson und Ballantyne, Journ. Soc. Chem. Ind. 10, 236 (1891).

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>) Thomson and Dunlop, Chem. Rev. Harz- u. Fett-Ind. 18, 290 (1906).

Leinöl zwischen 0,8 und 1,3% und nach Lewkowitsch¹) in 6 Ölproben verschiedener Herkunft zwischen 0,6 und 1,1% und in einem 13 Jahre alten vor Licht und Luft geschützt aufbewahrten baltischem Öl 7,20%. Das Maximum beträgt somit 1,3%.

Wird Leinöl der Luft ausgesetzt, so nimmt es leicht Sauerstoff auf, und sein Gewicht vermehrt sich; 10 g Leinöl vermehren sich im

gewöhnlichen Tageslicht

nach 1 Monat um	-	-		_											~
" 2 " " "		nach	1	Monat	um									0,136	Gramm
" 3 " " · · · · · · · · · · 0,256 " " " **  " 6 " " · · · · · · · · · · · · · 0,512 " " **  " 12 " " · · · · · · · · · · · · · 0,622 " " **  " 18 " " · · · · · · · · · · · · · · 0,713 "			2											0,193	22
" 6 " " · · · · · · · · · · 0,512 " " " " " · · · · · · · · · · 0,622 " " " " 18 " " · · · · · · · · · · · · · · · · ·			~	27	17	-								0.256	
" 12 " " · · · · · · · · · 0,622 " " " " " " " " · · · · · · · · · · ·		27	5												22
" 12 " " · · · · · · · · · 0,622 " " " " " " " " · · · · · · · · · · ·		22	6	22	22	•	•		•	•	•	•	•	0,512	27
, 18 , , 0,713 ,			12											0,622	77
		27	·	"	n									0.713	
		2)	TO	27	"	•	•	•	•	•	•	•			. "

und wird es in dünner Schicht auf einer großen Glasplatte aufgetragen, so trocknet es zu einer neutralen, in Äther unlöslichen Substanz, dem "Linoxyn". Wird aber Leinöl gegen Luft, Licht und Feuchtigkeit geschützt, so bleibt es beim Aufbewahren unverändert, wie Lewkowitsch durch Bestimmung der oxydierten Fettsäuren in einigen verhältnismäßig frischen und alten Leinölen zeigte; es enthielt;

2 Monate altes Öl aus Kalkuttasaat 0,65% oxydierter Fettsäuren

 $0.7^{-0}/_{0}$ 

0,88%, , ,

 $0,56^{\,0}/_{0}$  "

13 Jahre alte feinste baltische Saat, gegen Licht und Luft geschützt aufbewahrt . . . . . . . . .

1,95 %, , ,

Wird Leinöl einige Zeit bei  $250-290^{\circ}$  C gekocht, bis es etwa  $^{1}/_{12}$  seines Gewichts verloren hat, so wird es dicker, zähe, klebrig und trocknet leichter als im frischen Zustande; bei weiterem Erhitzen, bis es  $^{1}/_{6}$  an Gewicht verloren hat, so wird das Öl noch dicker und liefert den Buchdruckerfirnis.

Leinöl löst sich in 1,5 Teilen Äther, in 40 Teilen kaltem und 5 Teilen kochendem Alkohol; mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl usw. ist es in jedem Verhältnis mischbar.

Leinöl hat die Eigenschaft, Schwefel in bedeutenden Mengen zu lösen; es lösen sich

		_								
bei	25° C							•	0,630 %	Schwefel
									$1,852^{0}/_{0}$	
27	95° C	٠	•	•	•		•		2,587%	77

<sup>1)</sup> Lewkowitsch, Ib. 8, 24 (1181).

der sich beim Erkalten nur sehr langsam ausscheidet. Wird Leinöl bis zum Sieden erhitzt und dann in die kochende Masse in kleinen Portionen unter fortwährendem Umrühren etwa ½ seines Gewichtes Schwefel eingetragen, so bildet sich bei 175°C unter Schäumen und Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoffen und anderen Zersetzungsprodukten eine dunkelbraune zähe Masse, die in dünner Schicht rotbraun und vollständig undurchsichtig ist. Diese Masse wird Oleum lini sulfuratum, Balsamum sulfuris, Schwefelbalsam genannt, sie hat einen widerlichen Geruch, ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in Äther und fetten Ölen leicht löslich.

Bei der Untersuchung des Leinöles auf seine Reinheit, Trockenfähigkeit und beim Nachweis von Verfälschungen kommen folgende Methoden im Betracht.

Erstarrungspunkt. Der bis jetzt beobachtete niedrigste Erstarrungspunkt liegt bei —27° C. Gusserow, Gläßner und Thyasen¹) sahen manche Leinölsorten bei —16° C erstarren und Sjollema macht darauf aufmerksam, daß bei Ölen mit einem hohen Gehalt an freien Fettsäuren eine Kristallisation beim Abkühlen bereits auf 0° C eintritt. Berücksichtigt man ferner die Tatsache, daß verschiedene Leinölsorten verschiedene Erstarrungspunkte haben, so läßt sich eine Verfälschung mit geringen Mengen eines fremden Öles durch den Erstarrungspunkt kaum nachweisen.

Spezifisches Gewicht. Mit Ausnahme von Tungöl ist das Leinöl spezifisch schwerer als alle die Öle, die bei seiner Verfälschung in Betracht kommen können. Ein bei dem zu prüfenden Leinöl festgestelltes niedrigeres spezifisches Gewicht als 0,930 bei 15°C deutet auf solche Weise auf die Gegenwart eines fremden vegetabilischen oder Mineralöles hin, wie Terpentinöl, Benzin, Maisöl oder Kottonöl. Dagegen kann ein höheres spezifisches Gewicht als 0,930 durch den Zusatz von Harz oder Harzöl, durch stärkeres Kochen verursacht werden.

Allen und Parker C. Mc Ilhiney<sup>2</sup>) geben für rohes Leinöl als Grenze 0,935, nach Thyasen schwankte das spezifische Gewicht in 6 reinen Ölproben zwischen 0,930 und 0,933, während Utz in 4 Proben (unter 28 Ölproben) ein spezifisches Gewicht beobachten kann, das zwischen 0,930 und 0,9224 schwankte. Wijs fand in einer Anzahl von Leinölen spezifische Gewichte zwischen 0,9310 und 0,9352.

Lewkowitsch weist auf die Zunahme des spezifischen Gewichtes des Leinöles beim Lagern, die einer geringen Oxydation infolge von Sauerstoffaufnahme stattfindet. Er gibt folgende Zusammenstellung der spezifischen Gewichte mit den Konstanten und Variablen verschieden alter Leinölsorten.

<sup>1)</sup> Gusserow, Gläßner und Thyasen, Ber. deutsch. Pharm. Ges. 16, 277 (1906).
2) Allen und Parker C. Mc Ilhiney, Chemie d. austrocknenden Öle. Berlin 1867.

·	Spezi- fisches Gewicht bei 15,5° C 15,5° C	Refraim Bi refra me	itter- ikto- ter	Ver- sei- fungs- zahl	Jod- zahl	Säure- zahl	Un- verseif- bares
Öl aus bester Kalkuttasaat, 2 Monate alt Öl aus bester Kalkutta- saat, 3 Jahre gegen Luft	0,9316	84	82	193,2	170,46	1,3	0,65
und Licht geschützt aufbewahrt	0,9324	84	81	192,5	174,0	1,3	0,7
3 Monate alt Feinste Petersburger Saat,	0,9334	86,5	84	192,2	177,3	1,3	1,1
7 Monate alt Baltische Saat, Ravison und	0,9345	87	84	193,1	176,2	1,3	0,98
Leindottersaatenthaltend Feinste und reinste baltische Saat, 13 Jahre gegen Luft und Licht geschützt auf-	0,9343	86,5	84	194,3	170,1	1,3	1,1
bewahrt	0,9410	90	87	195,2	175,8	7,2	1,1

Filsinger<sup>1</sup>) bestimmte in einer Reihe von Leinölsorten bekannter Herkunft das spezifische Gewicht und zugleich die Verseifungszahl und Jodzahl.

	Spezifisches Gewicht bei 17,5°C	Jodzahl	Verseifungszahl
Speiseöl aus deutscher Saat	0,9313	182,4—182,9	192,1—192,4
Firnisöl aus indischer Saat	0,9313	178,1—181,8	188,5—189,2
Holländisches Leinöl I	0,9370	159,9	
" " II	0,9370	163,4	
Englisches Leinöl I	0,9305	185,3	
" "П	0,9310	178,4	187,6

Mc Ilhiney bestimmte bei rohem und gekochtem Leinöle die Veränderung des spezifischen Gewichtes für einen Grad Celsius; er fand folgende Werte:

zwischen	$15,5^{\circ}$	und	28° C	beträgt	die	Veränderung 0,000654	
77	28,00	22	100° C	27	77	" 0,000720	
77	$15,5^{0}$	73	100° C	27	77	" 0,000712	

<sup>1)</sup> Filsinger, Chem. Ztg. 1894, 1005.

Jodzahl. Wie beim spezifischen Gewichte, so erweist sich auch hier, daß das Leinöl mit Ausnahme von Perillaöl unter allen fetten Ölen die höchste Jodzahl besitzt und dadurch identifiziert werden kann. Der größte Teil der für Leinöl von den älteren Autoren angegebenen Jodzahlen weisen infolge eines Fehlers in der Methodik sehr große Differenzen auf und daher als nicht einwandfrei betrachtet werden müssen. Diese Differenzen erklären sich nämlich dadurch, daß bei den niedrigen Jodzahlen ein zu geringer Überschuß an Jodlösung bei der Bestimmung angewendet wurde.

Beträgt die Hüblsche Jodzahl für eine Leinölprobe unter 170, so muß eine Verfälschung vorliegen. Für frisches Leinöl fand Parker McIlhiney im Durchschnitt zu 178.

Ballantyne<sup>1</sup>) untersuchte, welchen Einfluß die Einwirkung von Luft und Licht auf die Jodzahl ausübt, und fand, daß eine Abnahme stattfindet, und zwar für ein Leinöl, das ursprünglich eine Jodzahl von 173,46 besaß, nach 6 Monaten eine solche von 166,17 hatte.

Wijs²) zeigte, daß zwischen dem spezifischen Gewichte und der Jodzahl des Leinöles ein gewisser Parallelismus besteht. Er bestimmte in einer ganzen Reihe von Leinölsorten nach der Jodchlorideisessigmethode die Jodzahlen, die in folgender Tabelle mit den Zahlen anderer Autoren zusammengestellt sind.

		L	ei	nöl						Jodzahl	Spezifisches Gewicht bei 15° C	Autor
Baltisches	•		•	•	•	•	•	•	•	187,7		Thomson u. Ballantyne
,, .										170—177,3		Lewkowitsch
Nord-Russi	scl	he	s:									
Archang	els	k								192,1	_	Wijs
Wjatka										197,4		"
"										196,4		"
"										194,0		"
Petersbu	rg									195,0	0,9327	17
"										194,2		17
77										188,5	0,9325	"
Reval .										198,5	-	. 25
Pernau										198,2		27
,, •										196,9		**
Riga .		ı								200,0		"
,, .	,								٠.	195,5		77
77								•		194,2		27

<sup>1)</sup> Ballantyne, Journ. Soc. Chem. Ind. 10, 32 (1891).

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>) Wijs, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 6, 29 (1899).

Leinöl	Jodzahl	Spezifisches Gewicht bei 15°C	Autor
Libau	195,5		Wijs
,,	194,6		"
,	192,4	0,9335	77
Mittel-Russisches:			
Samara	189,1		77
Steppen	188,9		77
Süd-Russisches:			, ,
Asow	182,5	0,9319	77
,,	182,1	0,9312	27
,,	181,7	-	"
,, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	181,6		77
,,	179,9		27
,,	179,1	0,9314	77
,,	178,5		"
Taganrog	181,7		27
27	178,3		) >>
.,	177,9	_	>>
"	176,3	0,9305	"
Holländisches:			
Provinz Friesland	201,8	0,9352	>>
"	198,3	0,9346	79
" "	195,6	0,9333	22
" "	195,6	0,9337	"
" "	195,3	09,339	>>
"Groningen	199,3	<u> </u>	27
" "	197,4	-	"
" Zeeland	193,5	_	27
Ostindisches: Bombay	178,8	_	"Thomson u. Ballantyne
77	170,5-174,0	)	Lewkowitsch
27	187,5	0,9324	Wijs
"	186,0	_	l
"	185,7	0,9320	77
,,	185,6		1
7)	185,0	_	,,,
77	184,7	_ ·	77
77	183,9	0,9324	77
22	182,3	0,9313	27

								I		
	`L e:	inöl			-		-	Jodzahl	Spezifisches Gewicht bei 15°C	Autor
Kalku	tta	,						182,3		Wijs
22								182,2	0,9321	"
La Plata	-Leinöl		٠	٠	•	•	•	173,5—175,5		Thomson u. Ballantyne
77	27							179—189		Lewkowitsch
73	77							182,7	0,9314	Wijs
27	29							180,0		"
77	רי							180,0		<b>))</b>
77	79			•				179,6	*******	77
71	77	•		•			٠	178,2		"
77	לק	•		•	•	•	•	177,5	0,9311	27
13	כי	•	•	•	•			176,3	0,9311	"
27	77	•	•	•	•		•	174,7		77
Nordame	rikaniscl	hes			•	•	•	160,0—178,8		Gill u. Lamb
	יי		•					188,5		Wijs
	77							182,3		"
	??							178,1		27
	77							178,1	0,9309	77
	27							177,8		"
Donaulär	ıder .							182,1	_	29
	Gemis	che	au	s						
Holländis	schem ur	ad b	alti	scl	ıem			199,1		"
Verschie	denen ba	ltis	che	n Č	len	١.		198,4		77
2/3 Baltis	ch u. 1/3	Ho	llär	idis	sch			195,7—197,5	********	77
1/2 ,,	,, 1/2		"					195,1—195,4		
<sup>2</sup> / <sub>3</sub> Asow	• • •							185,5		,,
1/10 ,,	" <sup>9</sup> / <sub>10</sub> ]							183,7		77
1/2 Asow					1/2	Os	et.	100,1	1	77
Indien 1/2 La Pl	, 1/8 No	rdan	ler.	ika	•			183,3		77
ganrog	;							183,2	******	"
	aua, 78 ·				, 12			182,9		
2/3 Ostino					• .			182,7		<b>37</b>
Asow un				.05		•	•	181,5		<b>77</b> -
Südrußla						Inn	a_	101,0		27
amerik				чш(				181,1		
1/2 Asow								180,9		77
2/3 La Pla								180,1		77
La Plata						•	•	178,7		?? <sup>,</sup>
and a roudy	, ALOUV,	USU	all U	TÜT		•	•	1 110,1		77

Refraktometerzahl. Einen Fingerzeig bei der Beurteilung der Reinheit eines Leinöles gewährt auch die Refraktometerzahl, da fast alle anderen Pflanzenfette und die Tierfette bei Zusatz eine Erniedrigung der Refraktion, Mineralöl und Harzöl eine Erhöhung hervorrufen. Um aber festzustellen, welches Öl dieser beiden Gruppen vorhanden ist, muß die Menge der unverseifbaren Bestandteile bestimmt werden.

Sjollema¹) fand, daß die Refraktometerzahl des Leinöles durch die Gegenwart freier Fettsäuren erniedrigt wird, und zwar 10% freie als Ölsäure berechnete Fettsäuren erniedrigen um etwa 1,5 Skalenteile; ferner, daß bei der Oxydation des Leinöles die Refraktometerzahl steigt. Bei der Untersuchung der aus verschiedenen Sorten sorgfältig gereinigter Leinsaat durch kaltes Pressen gewonnenen Ölproben stellte Sjollema ferner fest, daß die Refraktometerzahlen weniger untereinander differieren als die Jodzahlen, so daß die Gegenwart von fremdem Fett sich eher erkennen läßt. Selbstverständlich muß in diesen Fällen die Refraktometerzahl des fremden Öles bedeutend differieren mit der des Leinöles.

Leinsaat aus			Refraktometer- zahl bei 15°C	Jourani			
Demsaar aus			und bei Natriumlicht	nach v. Hübl	nach Wijs		
Holland (1901)	•		90,0	176,0	192,5		
" (1896)				185,0	198,1		
Nordamerika			87,6	164,0	180,1		
Chicago		•	88,2	170,0	183,4		
Duluth		•	88,5	172,4	186,2		
La Plata (1901)			88,0	166,2	184,1		
" " (1902)			87,0	167,2	179,1		
" " mit Landschaden.			87,3	167,4	177,6		
Königsberg			90,7	183,9	193,4		
Nordrußland			91,6	174,8	196,5		
Südrußland (Asow)			87,8	165,6	183,4		
Asow			89,0	177,2	190,9		
Donau			88,5	170,4	183,0		
Kalkutta			88,6	168,6	184,3		
Bombay			88,0	172,0	186,0		
Holland (sehr unreif)			89,0	176,6	183,3		
			1				

<sup>1)</sup> Sjollema, Zeitschr. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 6, 631 (1908).

	Mit	diesen	Zahlen	stehen	in	guter	Übereinstimmung	die	Befunde
von	Thor	nson u	ınd Dur	llop¹).					

								Refraktor	7.			
Leinsaat aus								beobachtet bei 25°C	berechnet bei 15°C	Jodzahl nach Wijs		
Riga	•				•		•	85,5	91,5	205,4		
Petersburg .								84,2	90,2	200,0		
Nordamerika								83,2	89,2	194,6		
Kalkutta								81,7	87,7	188,6		
La Plata				•			•	81,0	87,0	185,5		

Sauerstoffabsorption. Wird Leinöl in dünner Schicht aufgetragen der Luft ausgesetzt, so trocknet es allmählich zu einer durchsichtigen, harzartigen, mehr oder weniger elastischen Masse ein, nimmt hierbei durch Sauerstoffaufnahme sehr an Gewicht zu, während zu gleicher Zeit ein Teil des Glyzerins zerstört wird, wodurch Fettsäuren und Oxysäuren, sowie gasförmige Produkte, wie Kohlensäure, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe gebildet werden.

Die Eigenschaft des Leinöles, Sauerstoff aufzunehmen und zu trocknen, wird wesentlich gesteigert durch Kochen des Leinöles für sich oder durch Kochen mit Bleioxyd, Mennige, borsaurem Mangan usw., wodurch die Leinölfirnisse erhalten werden.

Für die Wertbestimmung eines Leinöles dient die Zeitdauer, die das Öl zum Eintrocknen braucht. Der Handelswert eines zur Firnisoder Lackfabrikation zu verwendenden Leinöles wird durch die Sauerstoffmenge ermittelt, die es absorbiert, sowie auch durch die Zeit, die erforderlich ist, um zu einer elastischen Haut einzutrocknen. Die dazu benutzten Methoden sind von Livache und Weger angegeben. Nach Livaches Methode betrug die Sauerstoffabsorption eines Leinöles 14,3 % nach 2 Tagen. Weger²) bestimmte nach seinem Verfahren die Gewichtszunahme für reine und verschieden vorbehandelte Leinöle und fand folgende in den nachstehenden Tabellen angegebenen Werte.

(S. die Tabellen A und B auf Seite 18 bis 21.)

<sup>1)</sup> Thomson und Dunlop, The Analyst 31, 281 (1906).

<sup>2)</sup> Weger, Die Sauerstoffaufnahme der Öle und Harze. Leipzig 1899.

Lein-

Tabelle A

"

53

Indisches Leinöl Sogenanntes 2 3 5 1 4 292 dmg 318 dmg 294 dmg 295 dmg 262 dmg S 6 h 30 p.m. S 5 h 30 p.m. S 11h a.m. S 7h p.m. S 6h p.m. % ٥/٥ % 20 Std. 1 Tag  $1^{1/2}$  " + 9 = 3.0 + 5 = 1.9 + 1 = 0.3 $\mathbf{2}$ 1 = 0.3 $2^{1/2}$  , +26 = 8.8+ 5 = 1,7+25 = 8,53 +29 = 11,1 $3^{1/2}$  , +47 = 15,9 +41 = 15,7 +18 = 6,2+42 = 14,3+12 = 3.84  $4^{1/2}$  ,, +45 = 17.2 + 36 = 12.3+54 = 18,35 +50 = 16,9+24 = 7.5 $5^{1/2}$  , +42 = 16,0+50 = 17,0.6 +51 = 17,3+49 = 16.8 + 44 = 13.8 $6^{1/2}$  , +48 = 16.3 + 42 = 16.0 + 46 = 15.7+49 = 16,77 +50 = 15.722 8 +54 = 17,022 9 +42 = 14,2+52 = 16,422 11 +47 = 14.813 +44 = 13,8" 14 +43 = 13,522 18 +38 = 12,922 27 +42 = 13,230 " +35 = 12,031 " 39 22 +29 = 10,044

+37 = 11,6

.öle

Malerleinöl	in einer Glasf	gland, 5 Jahre lasche gut ver- aufbewahrt	Reines Leine 3 Jahre nich schlossen		
6	7	8	9	10	
337 dmg	294 dmg	311 dmg	451 dmg	548 dmg	
S 4 <sup>h</sup> 30 p.m.	S 4 <sup>h</sup> p. m.	S 6 h 30 p.m.	S 4 h p. m.	S 4 h p. m.	
%	0/0	%	0/0	%	
			_	+ 4 = 0.7	20 Std.
			+21 = 4,7	+16 = 2,7	1 Tag
+ 6 = 1,8	+ 8 = 2,7	+ 7 = 2,2		+36 = 6,2	$1^{1/2}$ ,
			+69 = 15,3	+58 = 9,9	2 "
+ 7 = 2,1	+31 = 10,5		_	+83 = 14,2	$2^{1/2}$ ,
		+41 = 13,2	+71 = 15,7	+88 = 15,1	
+ 9 = 2,1	+58 = 19,7	+62 = 19,9	+67 = 14,9	+88 = 15,1	
					4 "
+19 = 5,6		+57 = 18,3	+65 = 14,4	+85 = 14,5	
	+53 = 18,0				5 ,
+39 = 11,6		+53 = 17.0	-		$5^{1/2}$ ,
	+53 = 18,0				6 ,
+52 = 15,4		+49 = 14,8		+78 = 13,3	$6^{1/2}$ ,
	Minkeling				7 ,,
+63 = 18,7				-	8 "
	+49 = 16,7				9 "
+58 = 17,2					11 "
					13 "
+54 = 16,0		Berlingerage			14 "
	+41 = 13,9				18 "
			+56 = 12,4		27 "
+47 = 13,9					30 "
			Productions		31 "
· profession	+39 = 13,3		_	_	39 "
			_		44 "
					53 "
					"

Tabelle B

## Behandelte Leine

	Indisches Leinöl, kurze Zeit auf 150°C erhitzt	Indisches Leinöl, 25 Stunden in der Kälte mit Luft geblasen		en kalt, dann ei 150°C ge-	Malerleinöl, durch rasches Erhitzen auf 280 ° C entschleimt	Malerlein entschlein dann 5 M im Reage glas bei 360 gekocht
-	11 382 dmg S 11 <sup>h</sup> a. m.	12 323 dmg S 5 <sup>h</sup> p. m.	13 450 dmg S 4 h 30 p.m.	14 416 dmg S 5 h p. m.	15 339 dmg S 4 h 30 p.m.	16 503 dmg S 5 h p. 1
	%	%	%	%	%	
20 Std.	_		_			<del></del>
1 Tag	_					
$1^{1/2}$ "		+0 = 0.0	+4 = 0.9	+9=2,1	+7 = 2,1	+1=
2 "	+2=0,5					
$2^{1/2}$ ,	_	+0 = 0.0	+18 = 4,0	+21 = 5,1	+15 = 4,4	+ 5 = 1
3 "						
$3^{1/2}$ "		+7 = 2,2	+26 = 5.8	+31 = 7,5	+23 = 6.8	+10 = 9
4 "	+36 = 9,4			+32 = 7,7		
$4^{1/2}$ "		+17 = 5,3	+32 = 7,1	+31 = 7,5	+45= 3,2	+12 = 9
5 "	+57 = 4,9		_			
$5^{1/2}$ "	_	+37 = 11,5	+35 = 7.8	+34 = 8,2	+56 = 16,5	
6 "	+65 = 17,0		_		_	+15 = 3
$6^{1/2}$ ,,		+48 = 14,9	+42 = 9,3	+32 = 7,7	+56 = 16,5	+14 = 9
7 "	+63 = 16,5		_	_ 18		
8 "	+58 = 15,2	+54 = 16,7	+39 = 8,7			
9 "	+58 = 15,2	_			·	
11 "	+54 = 14,1	+49 = 15,2	+38 = 8,4			
$12^{1/2}$ "					_	
14 "		+47 = 14,6	+39 = 8,7	10	i	
18 "				_		-
27 "	+50 = 13,1		_		<b>—</b> ,	
30 "		+38 = 11,8	+39 = 8,7	********		
31 "			_	+33 = 7,9	+45 = 13,2	+27 = 5
44 "	+48 = 12,6	-		_		Autobase
<b>52</b> "	=	_	_			
	1					

## (ohne Trockenstoff)

von überhi	rch Einleiten tztem Dampf C erhitzt	Marke W, i 100—140° ( 3 Jahre nich	irnisleinöl aus m großen bei dargestellt; t absolut ver- aufbewahrt	Standöl des Handels, Marke A	Dicköl des Handels, Marke P	
17	18	19	20	01		
341 dmg	393 dmg	512 dmg	501 dmg	21 530 dmg	22	
S 6 <sup>h</sup> p. m.	S 5 <sup>h</sup> p. m.	S 4 <sup>h</sup> p. m.	S 4 <sup>h</sup> p. m.	S 6 <sup>h</sup> 30 p.m.	356 dmg S 5 h p. m.	
%	0/0	°/o	%	%	%	
				-1 = 0.2		20 Std.
	+0=0,0	+46 = 9,0				1 Tag
+4 = 1,1			+46 = 9,2	1	-	$1^{1/2}$ ,
	+12= 3,0	+77 = 15,0			+11 = 3,1	0
		!		+21 = 4.0		$2^{1/2}$ ,
+14 = 4,1	_	+73 = 14,3				3 ,
				+26 = 4.9	+17 = 4.8	
+44 = 12,9				′		4 "
	+59 = 15,0	+70 = 13,7	+65 = 13.0	+36 = 6.8	$\pm 21 = 5.9$	$4^{1}/_{2}$ ,,
+53 = 15,5						5 ,,
<del></del>				+40 = 7,5	$\pm 27 = 7.6$	$5^{1/2}$ ,
+51 = 15,0	+60 = 15,2			_		6 ,
+53 = 15,5			+57 = 11,3	+47= 8,9	+32 = 9.0	$6^{1/2}$ ,
	+57 = 14,5					7
_	+51 = 13,0			+51 = 9.6	+31 = 8.7	8
+50 = 4,7		_				9 "
	_			+49 = 9,2	+32 = 9.0	11 "
				+51 = 9,6	+31 = 8,7	$12^{1/2}$ ,,
			i	+54 = 10,2	. 1	14 "
+44 = 12,9				+59 == <b>11,1</b> -	+38 = 10.7	18 "
		+63 = 12,3	1	+57 = 10,8		
·	M-2		-	_		30 "
						31 "
			-			44 "
	-		_	<del> </del> -52= 9,8	F31 = 8,7	52 "
İ	1				. 1	

Verfälschungen. Zum Nachweise von Verfälschungen im Leinö können auch folgende Anhaltspunkte dienen.

Rührt man in einer kleinen Schale 10 Tropfen Leinöl mit 3 Tropfen Schwefelsäure zusammen, so bildet sich eine rotbraune Harzmasse. Be Gegenwart fremder Öle, wie Rüböl, Mohnöl, Nußöl, Baumwollsamenöl usw bildet das Öl keine braune Harzmasse, sondern nur das Leinöl verharzund die braunen Harzflocken schwimmen in den beigemischten Ölen.

Rüböl in größeren Mengen erniedrigt die Verseifungszahl und die Jodzahl; bei geringen Mengen von Rüböl kann nicht die Verseifungszahl dessen Gegenwart nachweisen. Leichter läßt sich die Gegenwart von Rüböl durch die Temperaturerhöhung beim Versetzen von 15 g Leiöl mit 5 g Schwefelsäurehydrat feststellen, wobei eine Temperaturerhöhung von 15 auf 90°C eintritt. Bei einem Zusatze von Rüböl erhöht sich die Temperatur

bei  $5^{\circ}/_{0}$  Rüböl bis  $73,1^{\circ}$  C ,  $10^{\circ}/_{0}$  , ,  $71,2^{\circ}$  C ,  $15^{\circ}/_{0}$  , ,  $69,4^{\circ}$  C ,  $20^{\circ}/_{0}$  , ,  $67,5^{\circ}$  C ,  $25^{\circ}/_{0}$  , ,  $65,6^{\circ}$  C ,  $30^{\circ}/_{0}$  , ,  $63,7^{\circ}$  C

Baumwollsamenöl. Seine Gegenwart läßt sich an der niedrigen Jodzahl und an dem Fehlen unlöslicher Bromprodukte erkennen. Bei größeren Mengen Baumwollsamenöl liegt der Titertest weit über 20.

Trocknende Öle. Beträgt die Jozahl des betreffenden Öles weniger als 175, so sind fremde trocknende Öle vorhanden. Auch die Hexabromidprobe gibt über die Anwesenheit trocknender Öle, wenn die Ausbeute der Hexabromide der Fettsäuren unter 25 % liegt, keine Auskunft.

Hanföl. Konzentrierte Salzsäure gibt mit Leinöl nur eine gelbe Mischung, ist Hanföl vorhanden, so wird diese grüngelb, weil Hanföl mit Salzsäure eine grasgrüne Färbung gibt.

Trane sind an ihrem charakteristischen Geruch und Geschmack zu erkennen oder mittels sirupdicker Phosphorsäure, die Leinöl gelbbraun, die Trane aber anfänglich rot fürbt, wird aber bald schwarzbraun.

Die Jodzahl und Refraktometerzahl eignen sich nicht zum Nachweis von Tranen im Leinöl, wie Thomson und Dunlop zeigen, da Fischöle fast ebensoviel Jod absorbieren wie Leinöl und ebenso große, oft größere Mengen von Hexabromiden liefern, als Leinöl. Lewkowitsch empfichtt daher den Schmelzpunkt der Hexabromide der Fettsäuren zu bestimmen. Reines Leinöl liefert ein weißes oder nur schwach gelblich gefärbtes Hexabromid, das scharf und ohne Zersetzung bei 175—180° C schmilzt, während die Hexabromide der Fischöle und Trane bei 200° dunkel oder fast schwarz werden, aber nicht schmelzen.

Harzöle und Mineralöle. Bei Gegenwart eines der beiden Öle gibt das spezifische Gewicht der Ölprobe allein manchen Anhaltspunkt. Die Anwesenheit jedes dieser beiden Verfälschungsmittel wird durch die

They are the wind a country to be the second of the country of the

erniedrigte Jodzahl und Verseifungszahl (die Verseifungszahl des Leinöles wird unter 190 liegen) und durch die quantitative Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile nachweisbar sein. Ist die gefundene Menge des Unverseifbaren verhältnismäßig groß (diese beträgt bei reinen Ölen 1—1,25 %) und ist Harzöl vermutlich zugegen, so gibt die polarimetrische Untersuchung manchen Aufschluß. Ostindisches Leinöl zeigte im 200 mm-Rohre eine Ablenkung von 0,6 %, nach Bishop lenkt das Leinöl im Saccharimeter von Laurent bei 13—15 °C nur 0,3 °C, während Harzöle die Ebene des polarisierten Lichtes stark rechts drehen.

Harz wird am besten mittels der Liebermann-Storchschen Reaktion qualitativ nachgewiesen.

Leinöl findet ausgedehnte Verwendung in der Fabrikation von Firnisölen für Farben, Lacke, lithographische Firnisse, zur Herstellung von Kitten, Kautschuksurrogaten und Linoleum. Ferner dient es zu Speisezwecken, sowie zur Seifenfabrikation und als Brennöl, obwohl es sich des Rußens wegen beim Brennen nicht besonders dazu eignet.

In der Pharmazie wird es zur Darstellung des Schwefelbalsames und zum Kalkliniment genommen, das aus gleichen Teilen Leinöl und Kalkwasser besteht.

### Tungöl. Chinesisches Holzöl. Ölfirnisbaumöl

Huile de bois. — Tung oil, Chinese, japanese wood oil. — Olio di legno del Giappone

Vorkommen. Das Tungöl findet sich in den Samen des in China und in Japan heimischen und in Algier kultivierten Ölfirnisbaumes oder Tungbaumes, Aleurites cordata, Dryandra cordata, Elaeococca vernicia.

Darstellung. Das Öl wird von den Eingeborenen in der Weise gewonnen, daß die Nüsse zuerst in flachen Schüsseln über freier Flamme geröstet werden, hierauf die Schalen und Kerne zwischen Steinen zu Pulver zerrieben, in hölzernen Pressen kalt ausgepreßt und durch Tücher filtriert. Die Nüsse enthalten im Durchschnitt etwa 48% Schalen und 52% Kerne; diese geben beim ersten Auspressen etwa 43% Öl, beim zweiten weitere 10%; beim Extrahieren mit Petroläther, Schwefelkohlenstoff usw. beträgt die Ausbeute etwa 58% Öl.

Eigenschaften. Das durch die erste Kaltpressung gewonnene Öl ist hellgelb und wird als weißes Tungöl bezeichnet; das der zweiten Pressung entstammende Öl ist orangefarben. Durch Heißpressen erhält man ein dunkelbraunes Öl, das sogenannte "schwarze Tungöl", von einem unangenehmen Geschmack und von einem viel stärker ausgeprägten Geruch, als beim weißen Tungöl.

Das Tungöl ist in Äther, Petroläther, Chloroform und in heißem Alkohol und Eisessig löslich, aus denen es sich beim Erkalten ausscheidet; in kaltem absoluten Alkohol ist es schwer löslich.

Tungöles
qes
Konstanten
chemische
nnd
hysikalische

	Autor		Davies u. Holmes	De Negri und Sburlatti	1,503 Jenkins	2	Lewkowitsch		Nash	Zucker	Kitt		Cloëz	Ulzer		Williams	Deering	Pearmain
11 .	Brechungs- rponent be 19°C	[ ]			1,503	1					1		1	1				1
60-	O mi əyiə: Stəmotakıtı Se iəd "əbsi	zn A 91 1Ð.,		1	I	1	1		1	1	1					-	1	十75
Thermalproben	Brom- malprobe o C	I	23,4	21,4	1	1	1			1	1		ļ	}		26,7-27,6	1	
Therr	ezifische peratur- noitalse	Spe Tem	372	298	I		I		١	1	1		-			l	1	1
	Hehnerzahl			l	96,4	96,0			1	١	1			1		96,36,96		1
	Jodzahl			159—161	165,7	149,7	163,4		1	163	154,6 - 158,4		1	162		155,4-165,4	-	1
	Verseifungs- zahl		211	155,6—172	194	192			1	197	190,7—191,4 154,6—158,4		1	194		190,7-196,1 $ 155,4-165,4$ $ 96,3-96,66$	191,2	1
	Erstarrungs- punkt	ວຸ	1	frisches 2—3 altes oder extra- hiertes — 21			1		1				- 18	1			1	1
	Spezifisches Gewicht		0,940	986'0	0,9385	0,9343	0,9412 bis	0,9418	0,933-0,935	0,937	0,9413 bis	0,9439	0,9362	0,9413 bis	0,9432	1	1	
		bei °C	15	15	15,5	15,5	15,5		10	15	15		15	15		1	1	1

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Tungöles

Erstarrungs- punkt	Schmelz- punkt ° C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fett- süuren	Brom- thermal- probe °C	Autor
34	37		150,1		21,0	Jenkins
	3031		144,1	_		"
						De Negri und
31,2	43,8	188,8	159,4			Sburlatti
31,40	43,8					Zucker
37,1—37,2	40-49,4					Williams
37,1—37,2 (Titertest)	· .			145,0		Lewkowitsch
(220010000)	35,5-40,0	196,4—197,8	169,5	_		Kitt

In China ist das Tungöl unter den folgenden Namen bekannt: Tung Yu, Pai Yu, Hsin Yu, Hung Yu usw. In Japan werden die Handelssorten unter der Bezeichnung: Abura giri, Jani, Kiri usw. unterschieden.

Zusammensetzung. Frisch ausgepreßtes Öl enthält keine freien Fettsäuren; im Durchschnitt beträgt der Säuregehalt der nach Europa gebrachten Ölproben 4—6% auf Ölsäure berechnet. So fanden De Negri und Sburlatti in einer Probe 1,18%, Jenkins gibt einen Gehalt an freien Fettsäuren in zwei Proben 1,83% resp. 3,84%, während der Säuregehalt des Tungöles nach Williams zwischen den Werten 2,7 bis 5,3% auf Ölsäure bezogen schwankte.

Nach den Untersuchungen von Cloëz besteht das Tungöl aus den Glyzeriden der Ölsäure zu 25% und der Elaeomargarinsäure  $C_{17}H_{31}COOH$  einer Isomeren der Linolsäure, zu 75% (Kametaka. Fokin). An unverseifbaren Bestandteilen wies das Tungöl nach Jenkins 0,44-0,63%, nach Williams 0,49-0,69% auf.

Die Viskosität zweier Ölproben im Redwoods-Viskometer, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, betrug nach Jenkins 30,64 resp. 51,1. In der Valentaschen Probe trübte sich das Öl bei 40° C resp. 47° C. In der Schwefelchloridprobe bilden 5 g Öl beim Behandeln mit 2 ccm Chlorschwefel und 2 ccm Schwefelkohlenstoff nach 1¹/2 Minuten eine dicke, steife Masse.

Das Tungöl zeichnet sich ferner durch seine Trockenfähigkeit, die stärker ist als beim Leinöl, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, daß es beim Erwärmen in dünner Schicht auf dem Wasserbade schon nach einer Viertelstunde eine trocknende, undurchsichtige, wachsartige, nach 2 Stunden vollständig erstarrende Haut bildet, die aber keine Elastizität besitzt. Die Sauerstoffzunahme betrug in 4 Stunden

0,36%. Hall berichtet über ein einziges Tungöl, das eine helle, durchsichtige Haut gegeben hat. Da nun aber das Tungöl sich unter dem Einfluß des Lichtes bei Luftabschluß in eine feste Masse ohne Gewichtszunahme verändert und da ferner die Elaeomargarinsäure die Eigentümlickeit besitzt, sich leicht in die isomere, feste Verbindung umzuwandeln, ist es anzunehmen, daß die Trockenfähigkeit des Öles nicht allein auf die Sauerstoffabsorption zurückzuführen ist.

Besonders charakteristisch für das Öl ist sein Verhalten beim Erhitzen. Bringt man kaltgepreßtes reines Tungöl in eine Porzellanschale und erhitzt es am Drahtnetze unter Umrühren mit einem Thermometer, so beobachtet man, daß das Öl bei etwa 180°C nach und nach Dämpfe entwickelt und plötzlich unter starkem Aufschäumen zu einer gallertartigen Masse erstarrt, das Thermometer etwa 280°C zeigt. Die festgewordene Masse ist wenig klebend und leicht zerreiblich. Wie Kitt¹) annimmt, scheint beim Erhitzen des Öles bis zur Gelatinierung eine Spaltung des Öles unter Abgabe von Glyzerin einzutreten und die hierdurch entstandenen Fettsäuren innere Anhydride, etwa Laktone zu bilden. Eine Sauerstoffaufnahme scheint bei diesem Prozesse nicht vorzuliegen. Nach den Beobachtungen von Normann²) findet das Festwerden des Öles auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohre statt. Der Vorgang des Festwerdens bedarf jedoch noch der chemischen Aufklärung.

Versetzt man Tungöl mit einer gesättigten Jodlösung (in irgend einem organischen Lösungsmittel, wie Chloroform usw.), so erstarrt es sofort; löst man zuerst das Öl in Chloroform, so bildet sich eine gelatinöse Masse. In ähnlicher Weise wirkt auch Brom.

Verwendung. Tungöl findet ausgedehnte Verwendung als Anstrichmaterial und Firnis. Sehr große Mengen werden zum Einölen der hölzernen Barken am Jangtsekiang verbraucht; die Bezeichnung "Holzöl" entspricht dieser Anwendung des Öles. Zu Beleuchtungszwecken und zum Wasserdichtmachen wird es vielfach benutzt. Einer ausgedehnten Verwendung des Öles stehen hauptsächlich zwei Eigenschaften im Wege; zunächst der dem Öle anhaftende unangenehme Geruch und seine Eigenschaft beim Erhitzen plötzlich zu gelatinieren. Der Geruch des Öles ist wahrscheinlich mit der Bildung von Oxydationsprodukten durch Sauerstoffaufnahme verbunden und konnte bisher dem Öle nicht benommen werden wie die Versuche von Ulzer³) bestätigen. Die Desodorierung des Holzöles ist Ulzer insofern gelungen, als er den Geruch des Öles mit überhitztem Wasserdampf von 165°C abblasen konnte. Sobald aber das Öl sich an der Luft befand, so hat sich der Geruch wieder eingestellt.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Kitt, Chinesisches Holzöl (Elaeococcaöl). Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind 12, 241 (1905).

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>) Normann, Chem. Ztg. 1907, 188.

<sup>3)</sup> Ulzer, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 8, 7 (1901).

Das Gelatinieren des Öles in der Hitze erfordert eine höchst aufmerksame Behandlung bei der Verarbeitung desselben zu Firnis.

## Gynokardiaöl

Vorkommen. Dieses in den Samen von Gynocardia odorata enthaltene Öl ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Es unterscheidet sich von dem handelsmäßig als "Chaulmoograöl" oder "Gynocardiaöl" von den Samen des Taraktogenos Kurzii vertriebenen Öl durch seine optische Inaktivität und andere chemische Zusammensetzung.

Physikalische und chemische Konstanten des Gynokardiaöles

Spezifisches Gewicht bei 25°C	Verseitingszahl		Autor	
0,925	152,8	197	Power, Barrowcliff <sup>1</sup> )	

Zusammensetzung. Es besteht aus den Glyzeriden der Palmitinsäure, Linolsäure oder deren Isomeren, Linolen- und Isolinolensäure und wenig Ölsäure. Außerdem enthält es das Glukosid Gynocardin  $C_{18}H_{19}O_9\,N\cdot 1^{\,1/\!_2}H_2\,O$ . Sein Säuregehalt, auf Ölsäure berechnet, betrug  $2,47\,^0/_0$ .

### Perillaöl

### Huile de Perilla. - Perilla oil

Vorkommen. Das Perillaöl wird aus den Nüssen von Perilla ocymoides aus der Familie der Labiaten gewonnen, einer in Indien, in der Mandschurei und in Japan wachsenden Pflanze. In Japan sind die kleinen Nüsse unter dem Namen "Ye-Gonna" oder "Se-no-abura" bekannt.

Eigenschaften. Die ungeschälten Nüsse enthalten 35,8% Öl, das eine dunkelbraune Farbe und einen an Leinöl erinnernden Geruch und Geschmack hat.

Physikalische und chemische Konstanten des Perillaöles

Spezifisches Gewicht bei 20°C	Vargatin organi		Autor	
0,9306	189,6	206,1	Wijs²)	

<sup>1)</sup> Power, Barrowcliff, The constituents of the seeds of gynocardia odorata. Journ. Chem. Soc. 87 u. 88, 897 (1905).

<sup>2)</sup> Wijs, Zeitschr. f. Unters. Nahr- u. Genußmittel. 6, 492 (1903).

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Perillaöles

Schmelzpunkt	Säurezahl	Mittleres Mole- kulargewicht	Jodzahl	Autor	
<b>—</b> 5	197,7	284	210,6	Wijs	

Zusammensetzung. Das Perillaöl zeichnet sich durch seine höchste Jodzahl, die bei keinem der bis jetzt bekannten fetten Öle beobachtet wurde, sowie durch das hohe Sauerstoffabsorptionsvermögen; es absorbiert nach der Methode von Weger über 20,9% Sauerstoff, und trotzdem ist seine Trockenfähigkeit geringer, als die des Leinöles. Diese Erscheinung wird durch die merkwürdige Eigenschaft des Öles erklärt— auf Glas nicht zu haften, wie alle andern Öle, sondern, wie das Quecksilber, Tropfen zu bilden.

Wijs fand in der von ihm untersuchten Probe 0,48% freie Fettsäuren. Verwendung. Das Perillaöl dient am Himalaya und in der Mand-

schurei als Speiseöl, in Japan wird es bei der Lack- und Firnisfabrikation, zum Wasserdichtmachen von Kleiderstoffen und Papier, sowie zur Gewinnung der letzten Reste des Japanwachses aus den Presskuchen verwendet, indem man diese mit Perillaöl vermischt.

## Vogelbeersamenöl

Vorkommen und Eigenschaften. van Itallie und C. Nieuwland<sup>1</sup>) haben aus den Samen von Sorbus aucuparia L. (gemeine Eberesche, Drosselbeere, Vogelbeerbaum, Quitzstrauch) aus der Familie der Rosaceen durch Extraktion mit Petroläther ein süßschmeckendes, dünnflüssiges gelbbraunes Öl isoliert, das starke Trockenfähigkelt besitzt. Sein Säuregehalt, auf Ölsäure berechnet, beträgt nach Itallie und Nieuwland 1,18%.

# Physikalische und chemische Konstanten des Vogelbeersamenöles

Spezifisches Gewicht bei 15° C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Brechungs- index bei 15° C	•		
0,9317	208,0	128,5	1,4753	van Itallie, Nieuwland		

## Physikalische und chemische Konstanten des Vogelbeersamenöles

Säurezahl	Jodzahl	Autor
230,2	137,5	van Itallie, Nieuwland

<sup>1)</sup> van Itallie und C. Nieuwland, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13, 285 (1906).

#### Lallemantiaöl

Huile de Lallemantia. — Lallemantia Oil. — Oleo di lallemanzia

Vorkommen. Das Öl wird aus den Samen der zu den Labiaten gehörigen Pflanze, Lallemantia iberica gewonnen, die wild im Kaukasus und kultiviert in der Umgebung von Kiew (Rußland) wächst.

Physikalische und chemische Konstanten des Lallemantiaöles

Spezifisches Gewicht bei 20° C	Er- starrungs- punkt o C Ver- seifungs- punkt		Jodzahl Reichert-		Hehner- zahl	Autor
0,9336 0,9338	—35 —	185	162,1	1,55	93,3	Hanausek Gomilewski

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Lallemantiaöles

Erstarrungspunkt			Autor	
11,0	22,2	166,7	Hanausek	

Das Lallemantiaöl gehört zu den stark trocknenden Ölen; wird es auf einem Uhrglas in dünner Schicht ausgebreitet, so bedeckt es sich nach 9 Tagen mit einer dicken, harzartigen Haut. Erhitzt man das Öl 3 Stunden auf 150°C, so trocknet es schon nach 24 Stunden vollständig. Das Öl absorbiert innerhalb 24 Stunden 15,8°/° Sauerstoff nach der Livacheschen Probe, die Sauerstoffabsorption der Fettsäuren betrug nach 8 Tagen 14°/°. Beim Vermischen von 10 g Öl bei 18°C mit 2 g konzentrierter Schwefelsäure steigt die Temperatur bis auf 120°C. Schüttelt man 10 g Öl mit 5 g konzentrierter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 und 1 g Quecksilber 3 Minuten laug (Elaidinprobe), so scheidet sich eine dunkelrote, teigartige Masse aus.

Verwendung. Das Lallemantiaöl findet als Speiseöl, Brennöl, sowie als Ersatz für Leinöl in der Firnisfabrikation vielfache Verwendung.

### Erdbeerenöl

Huiles de fraises. — Strawberry seed oil. — Olio di fragola

Vorkommen. Die Walderdbeeren, Fragaria vesca L., enthalten 11.64%, die Samen 19,02% mit Petroläther extrahierbaren Öles.

Eigenschaften. Das Erdbeerenöl ist braun, löst sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Alkohols, in dem es wenig löslich ist. Es gehört zu den trocknenden Ölen, wie man auch aus der Jodzahl ersehen kann; es trocknet ebenso rasch wie Leinöl.

665.3 N12.2 1604

Zusammensetzung. Die Jodzahl der unlöslichen Fettsäuren beträgt 191—193. Die Fettsäuren enthalten 81,0% Linolsäure und 10,5% Linolensäure und Ölsäure.

Physikalische und chemische Konstanten des Erdbeerenöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Brechungs- exponent bei 25°C	Autor
0,9345	193,8	192,3	88,20	1,4790	Aparin¹)

### Himbeerkernöl

Vorkommen und Eigenschaften. Krźiźan²) isolierte aus den Kernen der Himbeere, Rubus Idaeus L. 14,6 % eines goldgelben Öles, das zu den stark trocknenden Ölen gehört, sein Geruch erinnert an Leinöl.

Zusammensetzung. Die Hauptmenge der flüssigen Fettsäuren besteht aus Linolsäure und Linolensäure, dagegen finden sich Ölsäure und Isolinolensäure in unbedeutender Menge und flüchtige Säuren gar nicht vor. Das Himbeerkernöl enthält etwa  $0.7\,^{\circ}/_{\circ}$  Phytosterin.

Physikalische und chemische Konstanten des Himbeerkernöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Gewicht Verseifungszahl Jod		Reichert-Meißl- sche Zahl	Autor	
0,9317	192,3	174,8	0,0	Krżiżan	

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Himbeerkernöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Ver- seifungs- zahl	Verseifungs- zahl der Jod- flüssigen zahl Fettsäuren		Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Azetyl- zahl	Autor
0,9114	197,2	206,8	181,3	165,9	21,9	Krźiźan

Aparin, Journ., russ. phys. chem. Ges. 36, 581 (1904).
 Kržižan, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 13, 263 (1907).

### Walnußöl. — Nußöl

Huile de noix. - Walnut oil, Nut oil. - Olio di noce

Vorkommen. Dieses Öl liefern die Samen des gewöhnlichen Walnußbaumes, Juglans regia, der in Persien und am Himalaya heimisch und jetzt in ganz Europa verbreitet ist. Die zur Gewinnung des Öles dienenden Nüsse müssen mindestens 2—3 Monate alt sein, da die frischen Samen eine Art Emulsion enthalten und infolgedessen ein sehr trübes, schwer zu klärendes Öl geben. Wiederum dürfen die Nüsse nicht zu alt sein, weil dann die Samen oft schon ranzig sind und ein ebensolches Öl liefern.

Darstellung. Die Samen enthalten 40—65% Öl, sie werden meistens von dem gelben Samenhäutchen befreit und dann einer kalten und warmen Pressung unterworfen. Bei kaltem Pressen erhält man 30—35% Speiseöl, bei warmem Pressen etwa 65% Öl.

Eigenschaften. Das kaltgepreßte frische Öl ist dünnflüssig, fast farblos oder hat einen hellgrünlich gelben Stich, der sehr bald verschwindet, besitzt einen angenehmen Geruch und einen nußartigen Geschmack, wird sehr leicht ranzig. Das warmgepreßte Öl hat eine grünliche Farbe und einen eigentümlichen scharfen Geruch und Geschmack.

Das Walnußöl löst sich in 188 Teilen kalten und 60 Teilen heißen Alkohols, beim Erkalten scheiden sich Fettsäurekristalle ab; in kaltem Äther löst es sich sehr leicht.

(S. die Tabelle auf Seite 32 und 33.)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Walnußöles

Erstar- Orungspunkt	Schmelz- O punkt	Säurezabl	Verseifungs- zahl	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Azetylzahl	Autor
16	20	_						Hübl
	16—18				150,05			De Negri u. Fabris
	16-20				-			Kebler
	_	-		273,5			7,6	Benedikt u. Ulzer
	_	200,2	202,8	276,3				Tortelli u. Pergami
	l —	-	- 9	_		167	~~~	Tortelli u. Ruggeri

Zusammensetzung. Walnußöl enthält beträchtliche Mengen freier Fettsäuren. So fanden Crossley und Le Sueur¹) in einer Ölprobe die Säurezahl  $10,07=5,07\,^{\circ}/_{\circ}$  Ölsäure, während Tortelli und Pergami nur 1,1 resp.  $0,55\,^{\circ}/_{\circ}$  freier Fettsäuren auf Ölsäure berechnet.

<sup>1)</sup> Crossley und Le Sueur, Journ. Soc. Chem. Ind. 17, 989 (1898).

Physikalische und chemische

				ij simulisono ul	
Spezii	fisches Gewicht	Viskosität nach Red- wood Sek.	Erstarrungs- punkt	Verseifungszahl	Jodzahl
bei °C	The same and the s	bei 70° F	٥ C		
10	0,9290	١			
12	0,9276		<b>—</b> 27 <b>—</b> 28		
15	0,9250		- 21 - 28	-	
20	0,9230	,			
10	0,9300	1			
12	0,9287				
15	0,9268				
20	0,9236	)			
12	0,928	1			
25	0,919	} _			
94	0,871				
15	0,925-0,926	ĺ			
15	0,926				
15	0,9265	_	_	193,81—197,32	144,5—145,1
15	0,9256			194,4	132,1
15,5	0,9259	231,8	_	192,5	143,1
15,5	·	201,0			
15	0,925-0,9265		_	186—197	142—151,7
15	0,9255-0,926		wird dick bei	_	147,9—148,4
			— 12 und		
			erstarrt bei		
			27		
				196	
-			_	188,7	147,9—151,7
				194,4	_
			_	188,8	740.0
	_		_		143,0
	_				152,0
			_	_	145,7
No.				_	143,3
*******				_	
				. —	
					1

## Konstanten des Walnußöles

		Mau-	Refrakto	meteranzeige	t se	The state of the s
Reichert- zahl	Hehner- zahl	mau- mené- probe	im Butter- refrakto- meter bei 40° C	im Oleo- refraktometer	Brechungs- exponent	Autor
_	_	_	_	·		Schädler¹)
	_	_	_			Schädler²)
_	_	_				Saussure
_	_	96				Allen Souchère De Negri u. Fabris
0,00	95,44	110	64,8		1,4804 —	Blasdale Crossley u. Le Sueur
_	_		- 67—68	_	_	Kebler Petkow
_				_	_	_
						Valenta Dietrich Maben Tortelli u. Pergami Hübl Wijs Hazura Peters Maumené Jean

Schädler, Kaltgeschlagenes Öl.
 Schädler, Warmgeschlagenes Öl.

Von den festen Glyzeriden sind im Walnußöle die Glyzeride der Myristinsäure und größerer Mengen Laurinsäure enthalten; die flüssigen Glyzeride bestehen hauptsächlich aus Linolsäure- und geringen Mengen von Ölsäure-, Linolensäure- und Isolinolensäureglyzerid.

### Weiß-Akazienöl

### Huile de l'Acacia. — White acacia oil

Vorkommen. Dieses Öl wird aus den Samen der weißen Akazie, Schotendorn, Robinia Pseudoacacia L., durch Extraktion mit Petroläther in einer Ausbeute von 13,3% gewonnen. Das Öl gehört zu den stark trocknenden, wie auch aus der hohen Jodzahl hervorgeht.

## Physikalische und chemische Konstanten des Weiß-Akazienöles

Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißl-Zahl	Azetylzahl	Autor
192,4	161,0	94,32	1,2	9,4	Jones 1)

## Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Weiß-Akazienöles

Säurezahl	Mittleres Mole- kulargewicht	Jodzahl	Autor
200,1	280,4	167,0	Jones

Zusammensetzung. Das Akazienöl enthielt bei der Untersuchung 1,22% freie, als Ölsäure berechnete Fettsäuren und 0,2% Unverseifbares. Unter den aus dem Öl isolierten 3—7% festen Fettsäuren sind Stearinsäure und Erukasäure nachgewiesen worden; die flüssigen Fettsäuren bestehen hauptsächlich aus Ölsäure, Linol- und Linolensäure, wobei letztere vorherrscht.

An der Luft oxydiert sich das Akazienöl sehr leicht.

## Gelb-Akazienöl

### Yellow Acacia oil

Vorkommen. Dieses Öl isolierte Jones durch Extraktion der Samen der gelben Akazie, Caragana arborescens, mit Petroläther in einer Ausbeute von  $12,4\,^0/o$ .

# Physikalische und chemische Konstanten des Gelb-Akazienöles

Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißl-Zahl	Azetylzahl	Autor	
190,6	128,9	93,94	2,7	14,9	Jones	

<sup>1)</sup> Jones, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 10, 285 (1903).

### Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Gelb-Akazienöles

Säurezahl	Mittleres Mole- kulargewicht	Jodzahl	Autor
199,0	281,9	131,7	Jones

Eigenschaften. Das Gelb-Akazienöl unterscheidet sich von dem Weiß-Akazienöl durch seine schwächere Trockenfähigkeit, was auf die Abwesenheit der Linolensäure zurückgeführt wird. Hinsichtlich der Trockenfähigkeit wird das Gelb-Akazienöl in eine Reihe mit Hanföl, Nuß- und Mohnöl gesetzt. Ein zweites Unterschiedsmerkmal zwischen diesen beiden Ölen ist auch die größere Widerstandsfähigkeit dieses Öles gegen den Einfluß des Luftsauerstoffs.

Zusammensetzung. Jones fand im Gelb-Akazienöl 1,46% auf Ölsäure berechnete freie Säure und 0,14% unverseifbare Bestandteile. Ferner sind in den 18,74% festen Fettsäuren Palmitinsäure, Stearinsäure und Erukasäure nachgewiesen worden; die flüssigen Fettsäuren bestehen aus einem Gemisch von Ölsäure und Linolsäure; Linolensäure fehlte.

## Kandlenußöl, Bankulnußöl

Huile de noix chandelle, Huile de noix de Bankoul. — Candle nuts oil, Bankoul nuts oil. — Olio di noci di Bankoul

Vorkommen. Das Kandlenußöl wird aus den Samen des Bankulnußbaumes, Lackbaumes, Aleurites moluccana Willd., Jatropha moluccana Linn., durch Pressen gewonnen. Dieser Baum ist über die ganzen Südseeinseln, sowie in Indien, Java, Molukken, Westindien, Südamerika sehr verbreitet. Seine Früchte gleichen in ihrem Aussehen gewöhnlichen Walnüssen, die Samen haben die Größe einer Roßkastanie, die Samenschale ist steinhart, runzlig, dunkelbraun; der Samenkern ist gelblich, von süßem, öligem Geschmacke und einem Ölgehalt von  $60-66\ ^{\circ}/_{\circ}$ .

Eigenschaften. Das kaltgepreßte Öl ist fast farblos oder gelblich gefärbt, von angenehmem Geruche und Geschmacke, kann jedoch wegen seiner purgierenden Eigenschaften als Speiseöl nicht verwendet werden. Das warmgepreßte Öl ist bräunlich und hat einen widerlichen Geruch und Geschmack. Das von Fendler¹) durch Extraktion mit Äther gewonnene Öl war hellgelb, von schwach tranigem Geruche und kratzendem Geschmacke. Das Öl ist in Alkohol fast unlöslich, löst sich in 3 Teilen Äther.

<sup>1)</sup> Fendler, Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 6, 1025 (1903).

Physikalische und chemische Konstanten des Kandlenußöles

-	ezifisches ewicht	• Erstarrungs-	• Schmelz- O punkt	Verseifungszáhl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert-Meißl- Zahl	Azetylzahl	Refraktometer- anzeige im Butterrefrakto- meter		Autor
15 15	0,9232 0,920 bis 0,926		 18	— 184 bis 187,4	 136,3 bis 139,3		_	_	 15	— 75,5—76	Cloëz De Negri
15,5	0,92565		_	192,62	'	l	-		20	78,5	Lewkowitsch
		-					_	9,8	25	76,0	17
15	0,9254	15		194,8	114,2 bis 146,0		1,2				Fendler
	-	-	_		146,0	-	_	-	_	_	Wijs

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Kandlenußöles

Erstarrungs- punkt ° C	Schmelzpunkt	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fett- säuren	Autor
13	20—21	142,7—144,1	<del></del> -	De Negri
15,5	18			Fendler
-			185,7	Lewkowitsch

Zusammensetzung. Eine von Lewkowitsch1) aus mehrere Monate alten Samen gewonnene Ölprobe zeigte einen Gehalt an freien Fettsäuren (auf Ölsäure berechnet) von 4%. Das von Fendler durch Ätherextraktion dargestellte Öl enthielt nur 0,49%, während eine von Nördlinger<sup>2</sup>) untersuchte, drei Jahre alte Ölprobe 56,4% freier, auf Ölsäure berechneter Fettsäuren enthielt.

Das Kandlenußöl gehört zu den starktrocknenden Ölen, worauf seine hohe Jodzahl hindeutet, steht jedoch in seiner Trockenfähigkeit, im Gegensatz zu den älteren Angaben, dem Holzöl und dem Leinöl nach. So machte De Negri die Beobachtung, daß eine Ölprobe in einer geschlossenen Glasröhre dem Sonnenlichte 25 Tage lang ausgesetzt flüssig blieb, während eine in gleicher Weise behandelte Probe Holzöl fest wurde. Bezüglich des Leinöles zeigten Walker und Warburton<sup>3</sup>), daß nicht nur die Jodzahl des Kandlenußöles niedriger ist als die des Lein-

Lewkowitsch, Chem. Rev. Fett- u. Harz.-Ind. 1901, 156.
 Nördlinger, Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 183 (1889).
 Walker und Warburton, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 9, 256 (1902).

öles, sondern auch die Ausbeute an Hexabromiden viel geringer ist — ein Maßstab für die Menge der der Linolensäurereihe angehörigen Säuren und somit der Trockenfähigkeit. Sie erhielten aus dem Öle selbst 7,28 bis 8,21 % hexabromierter Glyzeride und aus den Fettsäuren 11,23 bis 12,63 % hexabromierter Säuren, während Leinöl 23,5 % Hexabromide und Leinölfettsäuren etwa 29 % hexabromierter Säuren liefern.

Lach<sup>1</sup>) berichtet über ein Kandlenußöl von hellockergelber Farbe, salbenförmiger Konsistenz, von einem unangenehmen, an Wanzen erinnernden Geruch — wahrscheinlich ein Produkt letzter Heißpressung. Das Öl erstarrte an der Luft zu einer hornartigen Masse; es löste sich nicht in Alkohol, wohl aber in Benzin. Das Öl und die Fettsäuren zeigten folgende Konstanten:

	Ö	Fettsäuren			
Schmelz- punkt ° C	Erstarrungs- punkt ° C	Jodzahl	Hehnerzahl	Schmelz- punkt ° C	Erstarrungs- punkt ° C
24	21	118	94,56	65,5	56

Verwendung. Das Kandlenußöl bildet beim Kochen einen Firnis, der bedeutend schneller trocknet als das Öl selbst, auch schneller als Leinölfirnis, bedeutende Härte besitzt und sich zu Farbe und Anstrich sehr eignet. In seiner Heimat wird es als Brennöl benutzt, da es auch im rohen Zustande mit einem klaren hellen Lichte verbrennt. In der Seifenfabrikation liefert es ausgezeichnete Schmierseifen.

### Sandbeerenöl

Vorkommen. Das Sandbeerenöl wird aus den Früchten der Sandbeere, des Erdbeerbaumes, Arbutus Unedo L., einer Ericacee gewonnen, die in Griechenland und Süd-Italien wächst und dort auf Spiritus verarbeitet wird.

Eigenschaften. Dieses Öl stellt eine goldgelbe Flüssigkeit von süßem Geschmack und in frischem Zustande charakteristischem Geruch dar.

Physikalische und chemische Konstanten des Sandbeerenöles

Spezifiisches Gewicht bei 15°C	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Wollnysche Zahl	Maumené- O probe im Tor- telli - Apparat	Refraktometer- anzeige im Butter- refrakt. bei 25°C	Autor
0,9208	Trübt sich bei — 9, bei — 19 noch flüssig, bei — 23 butterähnlich, bei — 27 fest	208	147,86	92,48	0,86	103,5	71	Sani

<sup>1)</sup> Lach, Chem. Ztg. 1890, 871.

Segregation of the second of t

## Chemische Konstanten der flüssigen Fettsäuren des Sandbeerenöles

Verseifungszahl	Jodzahl	Autor
198,26	155,84	Sani1)

Zusammensetzung. Das Sandbeerenöl besteht aus den Glyzeriden der Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure und Isolinolensäure. Sani fand folgende Zusammensetzung der Fettsäuren eines Öles:

Palmitinsäure		_	_							10,97	²/ o
Ölsäure	•	•	•	_						3.43	••
Olsäure	٠	•	•	•	•	•	•	•	•	52.75	"
Linolsäure .		•	•	•	•	•	•	•	•	55,15	77
Igolinolengäure	_									24,33	77

Dieses Öl gehört zu den trocknenden Ölen. Es wird bei der Elaïdinreaktion nicht fest und wird auch nach mehreren Tagen nur intensiv braun gefärbt.

### Leinkrautöl

Vorkommen. Dieses Öl wird aus den Samen des Leinkrautes, Linaria reticulata, einer Scrophulariacee, gewonnen. Die Samen enthalten 37,5 % Öl und ein fettspaltendes Enzym, Lipase.

Physikalische und chemische Konstanten des Leinkrautöles

Spez. Gewicht bei 20° C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Azetylzahl nach Lewkowitsch	Autor
0,9217	188,6	140,0	94,1	12,3	Fokin <sup>2</sup> )

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Leinkrautöles

Spez. Gewicht bei $\frac{19°C}{19°C}$	Erstarrungs- punkt	Schmelzpunkt	Säurezahl	Jodzahl	Autor
0,903	8,5—13,0	14—22	201,1	148,5	Fokin

#### Schwarznußöl

Vorkommen. Das Schwarznußöl wird von dem Walnußbaum, Juglans nigra L., geliefert. L. Kebler³) fand in einigen Proben dieses Öles einen Gehalt an freien, auf Ölsäure berechneten Fettsäuren von 4,33—4,53 %.

Sani, Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5), 14, II, 619 (1905).
 Fokin, Chem. Rev. Fett- u. Harz.-Ind. 13, 130 (1906).

<sup>5)</sup> L. Kebler, Journ. Amer. Chem. Soc. 73, 173 (1901).

Physikalische und chemische Konstanten des Schwarznußöles

Spez. Gewicht bei 15 ° C	Erstarrungs- punkt ° C	Verseifungszahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Autor
0,9215	trübt sich bei — 12	190,1—191,5	141,4—142,7	93,77	15 (?)	Kebler

### Safloröl

Huile de saflore, de carthame. Safflower oil, Saffron oil. — Olio di cartamo

Vorkommen. Der Saflor, Färberdistel, falscher Safran, Carthamus tinctorius Linn. ist eine aus Ostindien stammende einjährige Pflanze. Der Saflor wird in zwei Varietäten Carthamus tinctorius und Carthamus oxyacantha in Indien, Ägypten, Frankreich, Italien, Turkestan, Kaukasus und in Südrußland zum Zwecke der Ölgewinnung kultiviert.

Darstellung. Zur Darstellung des Öles werden die Samen der kultivierten weißen und glänzenden Varietät wie auch der wildwachsenden kleineren Frucht von scheckigbrauner, grauer oder weißer Farbe verwendet. Der Ölgehalt der ungeschälten Samen beträgt 30-32%, der der geschälten über 50%; mittels hydraulischer Pressen wird aber eine Ausbeute von nur 17-18% erzielt, da die harten, kieselsäurereichen Schalen die Gewinnung des Öles beeinträchtigen.

Zur Gewinnung des Safloröles werden die ganzen oder die geschälten Samen einer kalten Pressung oder einer Extraktion mit organischen Lösungsmitteln unterworfen. Die gekochten Safloröle werden in Indien in folgender Weise gewonnen. Das aus den Samen des wildwachsenden Saflors (Carthamus oxyacantha) durch warmes Pressen gewonnene Öl wird in irdenen Gefäßen 12 Stunden lang gekocht, wobei beträchtliche Mengen Akrolein entweichen, hierauf in flache, teilweise mit Wasser gefüllte Schalen gebracht, so daß das Öl rasch zu einer dicken, gelatinösen Masse erstarrt, die unter dem Namen "Roghan" (Afridiwachs) bekannt ist. Dieses gekochte Öl wird von den Eingeborenen zur Fabrikation des "Afridiwachs-Linoleums" sowie zum Zeichnen von Mustern auf Geweben verwendet. Diese Muster werden durch Eintauchen fein zugespitzter Stäbchen in das "Roghan" und Auftragen der fein ausgezogenen Fäden auf das Gewebe dargestellt. Nach dem Eintrocknen der Masse erhält man ein unauslöschlisches Muster.

Eigenschaften. Das von der kultivierten Varietät durch kaltes Pressen gewonnene Safloröl ist in seinen besseren Sorten hellgelb, von einem angenehmen, dem des Sonnenblumenöles ähnlichen Geruch und Geschmack. Die aus geschälten Samen durch Pressen oder Extraktion erhaltenen Ölsorten gehören zu den reinsten und haltbarsten. Fendler machte die Beobachtung, daß ein aus zerkleinerten ungeschälten Samen durch Ausschütteln mit Äther gewonnenes Öl schon nach kurzem Aufbewahren in geschlossener Flasche einen unangenehmen, ranzigen und

kratzenden Geschmack hatte.

ω
<u>le</u>
0
0
ದ
S
ZΩ
des
_
ĭ
te
Ħ
ಪ
ns
n
×
_
<u> 1</u>
cp
22
Ħ
9
4
ಲ
2
II D
_
Э.
ਹ
22
_
8
7
χS
~
Ы

Autor	Tylaikow " " Lewkowitsch Crossley und Le Sueur¹) Fendler Jones²) Shukow	
Viskosi- tät bei Sek. bei 70° F	235 249 bis 294	
Butter- refrakto- meter- anzeige bei o C   T0° F	1,4770	
Butter- refrakto- meter- anzeige bei o C		
Reichert- r Meißische Zahl an	0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 1,45—1,63 0,00 1,45—1,63 0,00	
Hehner- zahl Z	3 4	-
Heh	93,8'	
Jodzahl	126 126 130 146,5 147,3 129,8 bis 149,9 142,2 143—144,5 141,6	
Schmelz- punkt zahl	172 194 192,2 190,0 186,6 bis 193,3 191,0 194,0 194,0	
Schmelz- punkt °C		_
Erstarrungs- punkt ° C		
Spezifisches Gewicht bei °C	0,936 0,916 0,934 0,925 0,9246 0,9251 bis 0,9280 0,9266	
Spezifis	15,5 15,5 15,5 15,5 15,5 15,5 15,5 15,5	•

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Safloröles

Mittleres Azetyl- Jodzahl Säurezahl Mittleres Mole- Autor	gewicht zahl der flüssigen Fettsäuren	) 281,8 52,9 148,2 150,8 191,4 293,1 Fendler	Lewkowitsch	-
 1		2 150	-	l 
Jodza				
		52,9		1
 Mittleres Molekular-	gewicht			297
Säurezahl		199,0	1	1
Schmelz- punkt	ວຸ	+17	1	1
Spezifisches Erstarrungs- Schmelz- Jewicht bei punkt punkt	ວ•ຸ	+ 12 Titartest	16	1
zifisches icht bei		15 0,9135	l	l
Spe	D .	15	1	1

- 2) Jones, Chem. Ztg. 1900, 272. <sup>1</sup>) Crossley and Le Sueur, Journ. Soc. Chem. Ind. 1898, 989.
<sup>8</sup>) Schestakow, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 9, 204 (1992).

Indische Safloröle (Crossley und Le Sueur)

***************************************	e mi 1do	dositqO tätivitAA A-mm 00S	\ + 8,	,1 +	-	十10′	+12′	十14′	+ 8,	, <sub>/</sub> <sub>/</sub>	_	, 2 +	1	,9+	, 2 +
		Säure- zahl	10,41	3,68	8,28	0,76	2,90	2,58	2,67	00 8		5,92	9,57 20,02	4,12	3,66
	Viskosität	fur reserW regozed	256,1 11,41 10,41	9,76	10,81	9,81	1	274,7 10,79	9,85	0 83		258,8 10,19		268,0 10,58	294,0   11,57
		Sek. bei Toor	256,1	247,8	274,5 10,81	249,1	1	274,7	250,3	9706	LEO, O	258,8	243,0	268,0	294,0
	ter-	Butter- refraktome snaeige bei 40°	65,2		I	l			65,2						1
	ĮŲ	Hehnerzs	95,30		-	l		l	l					1	95,44
		Reicher Meißlzah	1		00,00			1		000	2015	00,0			
		Jodzahl	140,05	144,41	138,64	144,05	129,80	138,60	143,40	140 03	7 7 7 7 7	141,42	141,12	142,85	135,40
,	;	ver- seifungs- zahl	192,50	193,30	186,60	189,60	187,40	187,90	187,20	191 30	00(101	189,40	190,52	192,42	189,40
		Spezi- fisches Gewicht	0,9267	0,9264	0,9275	0,9267	0,9253	0,9277	0,9262	0966		0,9271	0,9251	0,9280	0,9279
		Herkunft	C. Provinces	Bengal	Punjab	ŧ	¢.	Hyderabad	Bombay		r	Cawnpore	"	Madras	Punjab
		Qualität	1	gepreßtes	;	kultiv. Varietät	wilde Varietät	kalt ge- prefites Öl	von der Färber-	pflanze	saatpflanze	dornenlose Varietät	dornige Varietät	1	ı
		Name der Pflanze	Carthamus tinctorius	*	2	*	2	£	£			£	£	*	oxyacantha
		Name	Cartham	\$				*	<b>R</b>		E.		ĸ	£	t

Zusammensetzung. Der Gehalt des Safloröles an freien Fettsäuren beträgt nach Crossley und Le Sueur in 9 Ölproben 0,19 bis 2,08%, in einer Probe 5,04% auf Ölsäure berechnet. Ein extrahiertes Öl gab nach Tylaikow 0,62%, ein gepreßtes Öl 5,2%; auch Fendler¹) fand in einem frisch extrahierten Öl 5,84% freier Fettsäuren.

Von den gesättigten Fettsäuren sind im Safloröl die Palmitinsäure und Stearinsäure mit Sicherheit nachgewiesen worden. Die ungesättigten Fettsäuren bestehen hauptsächlich aus Ölsäure und Linolsäure; Linolensäure konnte Le Sueur nicht finden. Die Gegenwart von Ölsäure und Linolensäure hat Tylaikow durch die Isolierung der Oxydationsprodukte der beiden Säuren in Substanz bewiesen; auf ein Vorkommen von Linolsäure deutet die Isolierung der Tetrabromstearinsäure beim Bromieren der Fettsäuren. Ferner vermutet Tylaikow auch die Gegenwart einer geringen Menge Isolinolensäure. Walker und Warburton<sup>2</sup>) fanden, daß die Fettsäuren des Safloröles 0,65 bis 1,65% Hexabromsäuren liefern, wodurch sie die Gegenwart der Linolensäure beweisen.

Das Safloröl gehört zu den gut trocknenden Ölen. In dünner Schicht auf Glasplatten gestrichen trocknet es in sechs Tagen, bei höherer Temperatur schneller. Fendler erhielt bei der Livacheschen Reaktion folgende Sauerstoffabsorption.

Nach 18 Stunden . . . 
$$0.6^{0/9}$$
 Nach 64 Stunden . . .  $6.4^{0/9}$   $40$  . . .  $4.3^{0/9}$   $7.136$   $7.136$   $7.136$   $7.136$   $7.136$   $7.136$   $7.136$ 

Das Safloröl wird vielfach als Speiseöl und Brennöl, sowie in der Pharmazie verwendet.

#### Indisches Lorbeeröl

Huile de laurier indien. — Indianlaurel oil. — Olio di lauro indico.

Vorkommen. Dieses aus den Früchten des indischen Lorbeers, Laurus indica gewonnene Öl stellt eine braune, dicke Flüssigkeit dar.

De Negri und Fabris<sup>3</sup>) fanden in einer von ihnen untersuchten Ölprobe einen Gehalt an freien Fettsäuren auf Ölsäure berechnet von 33%, Eisenstein fand 16%.

Physikalische und chemische Konstanten des indischen Lorbeeröles

Spezifisches Gewicht bei 15° C	Erstarrungs- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Autor
0,9260	unter — 15	170	118,6		De Negri u. Fabris
		189,87	86,11	3,01	Eisenstein
_			90,2 (Wijs)		Visser

1) Fendler, Chem. Ztg. 1904, 876.

Walker und Warburton, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 9, 256 (1902). De Negri und Fabris, Chem. Ztg. 1896, Rep. 161.

## Physikalische Konstanten der Fettsäuren des indischen Lorbeeröles

Erstarrungspunkt Schmelzpunkt		Autor			
18—19	24—26	De Negri u. Fabris			

### Rotrepsől — Nachtviolenől

Huile de julienne. — Garden rokcet oil, Dames violet oil. — Olio di Hesperide

Vorkommen. Dieses Öl wird aus dem Samen des Rotrepses oder Nachtviole, Matronenblume, Hesperis matronalis, einer in Europa und Mittelasien wachsenden Krucifere, gewonnen.

Eigenschaften. Das frische Öl ist grünlich, bräunt sich aber mit der Zeit; es ist fast geruchlos und hat einen etwas bitteren Geschmack.

Das Rotrepsöl gehört zu den schnell trocknenden Ölen, findet aber nur als Brennöl Verwendung.

Physikalische und chemische Konstanten des Rotrepsöles

Spezifisches Gewicht bei 15° C	Erstarrungs- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Maumené- probe ° C	Autor
0,9282	-22  bis  -23				Schädler
0,9315					Villon
0,9335		191,8	154,9 bis 155,3	125 bis 127,5	De Negri u. Fabris

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Rotrepsöles

Erstarrungspunkt <sup>o</sup> C	Schmelzpunkt  C	Jodzahl	Autor	
14—16	20-22	157	De Negri u. Fabris¹)	

## Schöllkrautöl

Vorkommen. Das Öl wird aus den Samen des Schöllkrautes, Chelidonium majus, gewonnen. Die Samen enthalten 40—66% Öl und ein fettspaltendes Ferment.

<sup>1)</sup> De Negri und Fabris, Ann. del Labor. Chim. delle Jabelle. 1891-92, 151.

Zusammensetzung. Eine von Fokin¹) untersuchte Ölprobe zeigte einen Gehalt an freien Fettsäuren von 50,4%. Das Schöllkrautsamenöl enthält Linolsäure; Linolensäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Physikalische und chemische Konstanten des Schöllkrautöles

Spezifisches Gewicht bei 190 190	Verseifungs- zahl	Azetylzahl nach Lewkowitsch	Autor
0,917	198,2	157	Fokin

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Schöllkrautöles

Spezifisches Gewicht bei 19° 19°		Erstarrungs- punkt °C	Schmelz- punkt °C	Säurezahl	Jodzahl	Autor
0,902	1	46	7—16	201,0	127,3	Fokin

#### Manihotöl

Vorkommen. Das Manihotöl wird aus den Samen der brasilianischen Pflanze Manihot Glaziovii Müll. gewonnen. Die Samenkerne enthalten 35,2%, die Samenschalen 1,31% fettes Öl. Da nun aber die Samenkerne an Gewicht nur den vierten Teil des ganzen Samens ausmachen, so erhält man infolgedessen aus den Samen nur 9,94% Öl.

Eigenschaften. Das durch Extraktion mit Äther gewonnene Öl stellt eine klare, grünlichgelbe Flüssigkeit von etwas bitterem und kratzendem Geschmack und von einem an Leinöl erinnernden Geruch. Das Öl ist klar und scheidet auch bei längerem Stehen keine festen Bestandteile ab. Das Öl ist in absolutem Alkohol und Eisessig unlöslich, löst sich leicht in allen anderen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther, mit dem es unter opalisierender Trübung mischbar ist.

Physikalische und chemische Konstanten des Manihotöles

Spezifisches Gewicht	Erstarrungs- punkt	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Refrakto- meterangabe im Butter- refraktometer bei 40°C	Autor
24 0,9945? 15 0,9258	bei — 17 noch nicht fest	 188,6	— 137,0	0,7	 62,9	Peckolt Fendler und Kuhn²)

Fokin, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 13, 130 (1906).
 Fendler und Kuhn, Ber. deutsch. pharm. Ges. 15, 426 (1905).

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Manihotöles

Spezifisches Gewicht bei 25°C	Erstar- Orungspunkt	Schmelz- punkt	Verseifungs- zahl	Säurezahl	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Mittleres Molekular- gewicht	Azetylzahl	Autor
0,8984	+ 20,5	+ 23,5	200,1	197,6	143,1	163,6	280,7	20,7	Fendler u. Kuhn

Zusammensetzung. Das Manihotöl enthält nach Fendler und Kuhn¹) 10,97 feste und  $89,03^{\circ}/_{\circ}$  flüssige Fettsäuren,  $10,6^{\circ}/_{\circ}$  Glyzerin und  $0,90^{\circ}/_{\circ}$  unverseifbare Bestandteile. Die Säurezahl eines frisch extrahierten Öles betrug 2,18, entsprechend  $1,10^{\circ}/_{\circ}$  freier, als Ölsäure berechneter Fettsäuren.

Das Öl gibt die Elaidinreaktion nicht. In dünner Schicht trocknet es nach einigen Wochen vollständig ein; bei 55°C schon nach 10 Stunden. Zwei Ölproben absorbierten in dünner Schicht bei der Livacheschen

Reaktion folgende Sauerstoffmengen.

	Probe I	Probe II		Probe I	Probe II
nach 2 Tagen " 3 " " 4 "	0,61 5,00 —	1,03 6,58 8,33	nach 5 Tagen " 6 " " 7 "	8,4 8,5 8,8	8,33 8,33 —

## Isanoöl, Unguekoöl

Vorkommen. Das Isanoöl wird aus den Samen des Isano- oder Unguekobaumes, einer im französischen Kongostaate wachsenden Oleacee, gewonnen.

Eigenschaften. Es ist ein rötlich gefärbtes, dickflüssiges, starktrocknendes Öl von einem faden Geschmack und fischähnlichem Geruch.

Physikalische Konstanten des Isanöles

Spezifisches Gewicht bei 23° C	Erstarrungspunkt	Maumenéprobe ° C	Autor
0,973	unter — 15	117	Hébert <sup>2</sup> )

Zusammensetzung. Das Isanöl enthält 86% flüssige Fettsäuren, die in folgender Weise zusammengesetzt sind:

Ölsäure 15%

Linolsäure 75%

Tsansäure 10%

2) Hebert, Bull. Soc. Chim. (3) 21, 15 (1896).

<sup>1)</sup> Fendler und Kuhn, Ber. deutsch. pharm. Ges. 15, 426 (1905).

Die Natur der Isansäure ist noch nicht näher untersucht worden; es wird ihr die Formel  $C_{13}H_{18}$  COOH zugeschrieben, sie soll bei 41° schmelzen.

Das Isanoül bildet bei der Elaidinreaktion eine rötliche dickbreiige Masse.

## Resedasamenöl, Wausamenöl

Huile de gaude. — Weld seed oil

Vorkommen. Die Samen der gelben Reseda oder Wau, auch Färberwau, Gelbkraut genannt, Reseda luteola Linn., enthalten bis 30% eines dünnflüssigen, dunkelgrünen Öles von bitterem Geschmack und widrigem Geruche. Seine grüne Farbe rührt vom Chlorophyll her, da die Samen nicht vollkommen zur Reife gelangen. Das Öl trocknet an der Luft leicht und wird zu Brennöl und Firnis benutzt.

Das spezifische Gewicht des Resedasamenöles ist bei 15 $^{\rm o}$  C 0,9358, der Erstarrungspunkt liegt bei — 30 $^{\rm o}$  C.

### Tabaksamenöl

Huile de Tabac. — Tabacco seed oil. — Olio di tabacco

Vorkommen. Das Öl der Samen von Nicotiana tabacum, Tabak einer aus Amerika stammenden Kulturpflanze ist eine blaßgrüngelbe, geruchlose Flüssigkeit von mildem Geschmack, besitzt nicht die Schärfe und den Geruch des Tabaks. Die Samen enthalten 30—32% Öl.

Eigenschaften. Die zerkleinerten Tabaksamen liefern durch kaltes Pressen ein goldgelbes Öl von einem charakteristischen Geruch, jedoch nicht Tabakgeruch; die Extraktion gibt dunklere, grün fluoreszierende Öle.

Physikalische und chemische Konstanten des Tabaksamenöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Erstar- rungs- punkt °C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Maumené- probe	Autor
0,9232 $0,9232$	- 25 - 25	190	 118,6	 94,75	100	Schädler Ampola, Scurti

Zusammensetzung. Das Tabaksamenöl besteht hauptsächlich aus den Glyzeriden der Ölsäure und Linolsäure; von den festen Fettsäuren ist Palmitinsäure und geringe Mengen Stearinsäure vorhanden. Der Gehalt einer Ölprobe an freien Fettsäuren betrug nach Ampola und Scurti  $3,49\,^{\circ}/_{\circ}$ , auf Ölsäure berechnet.

Bei der Elaidinreaktion bleibt das Tabaksamenöl unter Ausscheidung eines weißlichen Niederschlages flüssig. Das Öl trocknet ziemlich leicht, es absorbiert in dünner Schicht bei der Livacheschen Probe:

nach 2 Tagen 5,01% Sauerstoff nach 4 Tagen 5,84% Sauerstoff 1 14 2 6,84%

### Kreuzbeerenöl

Vorkommen. Die Samen der Kreuzbeeren, Farbbeeren oder Purgierbeeren, die Früchte von Rhamnus cathartica L., Kreuzdorn, Purgierdorn geben durch Extraktion mit Äther  $8,85\,^0/_0$  eines geruchlosen, in Alkohol wenig löslichen Öles.

Physikalische und chemische Konstanten des Kreuzbeerenöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Verseifungs- zahl	Jodzahl ,	Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Autor
0,9195	186	155	95,77	0,89	Krassowski¹)

## Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Kreuzbeerenöles

Jodzahl	Jodzahl Mittleres Mole- kulargewicht		Autor		
160,6	288,9	25,8	Krassowski		

Zusammensetzung. Krassowski gibt folgende Zusammensetzung eines von ihm untersuchten Öles an:

Stearinsäure													$6,00^{\circ}/_{\circ}$
Palmitinsäur	е												1,12%
Ölsäure .													30,10%
Linolsäure													$35,20^{\circ}/_{\circ}$
Linolen- und	Is	soli	nol	ens	säu:	$\mathbf{r}\mathbf{e}$							$22,40^{\circ}/_{\circ}$
Flüchtige Sä													
eine bei ger	wöl	ınli	iche	$\operatorname{er} \mathfrak{I}$	em?	pei	atr	ıriı	$\mathbf{B}$	lätt	che	en	
kristallisie	ren	de	Sä	ure	e)								$0,24^{\circ}/_{o}$
Glyzerinrest	(C	$_3$ $H_5$	2)										$4,32^{\circ}/_{\circ}$
Phytosterin													$0,48^{\circ}/_{\circ}$
Gesättigter I	Kol	ıleı	ıwa	sse	erst	off	(fa	arb.	los	e B	llät	t-	
chen vom	Sc	hm	elzj	gun	kt	81	8	32°	C)				$0,11^{\circ}/_{\circ}$

## Johannesiaöl

Vorkommen. Dieses Öl wird aus den reifen Samen von Johannesia princeps Vellezo gewonnen; es ist helbgelb.

Eigenschaften. Das durch Pressen dargestellte Öl hat einen milden Geschmack, das durch Petroläther gewonnene einen kratzenden Nachgeschmack. Der Gehalt an freien Fettsäuren, auf Ölsäure berechnet, betrug nach Niederstadt 4,93%.

<sup>1)</sup> Krassowski, Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. 38, 144 (1906).

## Physikalische und chemische Konstanten des Johannesiaöles

Spezifisches Gewicht bei 18° C	Verseifungszahl	Jodzahl	Autor
0,9176	—	—	Peckolt
	188,92—190,03	98,3	Niederstadt

### Bilsenkrautsamenöl

Huile de jusquiame. — Henbane seed oil. — Olio di henbane

Vorkommen. Das aus den Samen von Hyoscyamus niger L., Bilsenkraut, Hühnertotkraut gewonnene Öl stellt ein schwach gelblich gefärbtes, zähflüssiges, mild schmeckendes Öl dar, das sehr leicht trocknet.

### Physikalische und chemische Konstanten des Bilsenkrautsamenöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Azetyl- zahl	Autor
0,929	170	138	94,7	0,99	0,0	Mjoën¹)

Zusammensetzung. Das Bilsenkrautsamenöl besteht aus den Glyzeriden der Palmitinsäure, Ölsäure und einer ungesättigten Säure der Linol- oder Linolensäurereihe, deren Natur noch nicht näher untersucht worden ist.

#### Mohambaöl

Vorkommen. Das Mohambaöl ist ein ziemlich leichtflüssiges geruchloses Öl von gelber Farbe und fadem Geschmack. Die trocknen Samen des Mohambabaumes enthalten  $12^{0}/_{0}$  Öl.

# Physikalische und chemische Konstanten des Mohambaöles

Spezifisches Gewicht bei 23° C	Erstarrungspunkt	Maumenéprobe ° C	Autor
0,915	unter — 15	55	Hébert <sup>2</sup> )

Zusammensetzung. Hébert erhielt beim Verseifen des Öles 9°/0 Glyzerin und 90°/0 flüssige Fettsäuren, die hauptsächlich aus Ölsäure bestehen. Beim Stehen scheiden die flüssigen Fettsäuren eine feste, in Alkohol und Äther lösliche Fettsäure ab, die aus Äther in Blättchen

Mjoën, Arch. de Pharm. 234, 286.
 Hébert, Bull. Soc. Chim. 1896, 935.

vom Schmelzpunkte 34—35 kristallisiert. Diese Säure absorbiert ebensoviel Brom wie die Ölsäure und müßte dieser Fettsäurereihe angegliedert werden; ihre Eigenschaften aber stimmen mit keiner der bekannten Fettsäuren dieser Reihe überein. Bei der Elaidinreaktion bildet das Öl eine gelbe, pastenartige Masse.

#### Celosiaöl

Huile de Celosia. — Celosia oil. — Olio di celosia

Vorkommen. Das Celosiaöl ist ein grünlichbraun gefärbtes, in Alkohol wenig lösliches, trocknendes Öl; es wird aus den Samen des Hahnenkammes, Celosia cristata, einer in Ostindien und China wachsenden Pflanze gewonnen.

Physikalische und chemische Konstanten des Celosiaöles

Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Autor	
<del></del>	190,5	126,3	De Negri u. Fabris¹)	

## Physikalische Konstanten der Fettsäuren des Celosiaöles

Erstarrungspunkt <sup>o</sup> C	Schmelzpunkt ° C	Autor
19—21	27—29	De Negri u. Fabris

#### Parakautschukbaumöl

Huile de siphonie élastique. — Para rubber tree seed oil. — Olio (d'albero) di cacciù

Vorkommen. Die Samen des Parakautschukbaumes (Hevea brasiliensis) enthalten ein hellgelbes Öl von einem an Leinöl erinnernden Geruch. Die Samen enthalten etwa 50% Kerne. Die ungeschälten Samen liefern 20—27% Öl, die Kerne durch Extraktion mit Petroläther 42%, durch Auspressen weniger. Die Extraktion mit Petroläther liefert ein klares, hellgelbes, dickflüssiges Öl, das bereits bei 15°C einen kristallinischen Niederschlag ausscheidet; durch Ätherextraktion und durch Pressen erhält man dagegen dunkle Öle. Die Kerne müssen nach L. Wrays Angaben nach dem Trocknen und Zerkleinern sofort gepreßt oder extrahiert werden, da sonst dunkles und trübes Öl erhalten wird.

<sup>1)</sup> De Negri und Fabris, Chem. Ztg. 1896, Rep. 161. Glikin, Fette und Lipoide. Bd. II.

Physikalische und chemische Konstanten des Parakautschukbaumöles

	zifisches vicht bei	Erstarrungs- punkt °C	Schmelzpunkt • C	Verseifungszahl	Jodzahl des mit Petroläther gewonnenen Öles	Jodzahl des mit Äther gewonnenen Öles	Azetylzahl	Hehnerzahl	Autor
15 20	0,9302 0,9293	21	 26	206,1 198,07 bis 198,23	128,3 127,6 bis 127,9	 117,49 bis 117,76	 27,9	 95,06	Dunstan Schroeder

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Parakautschukbaumöles

Erstarrungspunkt  OC			Autor
15	293,3	127,29	Schroeder

Zusammensetzung. Der Gehalt des Öles an freien Fettsäuren, auf Ölsäure berechnet, beträgt nach Schroeders Angaben 28,91%, in einer Probe aus Samenmehl 65,6%; der Glyzeringehalt war 9,49% und die unverseifbaren Bestandteile betrugen 0,705%. Das Parakautschukbaumöl besteht aus Palmitinsäure, Stearinsäure und ungesättigten Säuren, deren Natur noch nicht näher untersucht worden ist.

An der Luft trocknet das Öl zu einer hellen, durchsichtigen Haut. Die Samen sollen ein fettspaltendes Ferment enthalten.

Verwendung. Das Parakautschukbaumöl dient zur Bereitung von Farben und Firnissen, sowie Kautschukersatzmitteln, Linoleum und wasserdichten Materialien, wie auch zur Herstellung weicher Seifen.

## Argemoneöl

Huile de pavot épineux. — Argemone oil. — Olio di Argemona

Vorkommen. Das Öl wird aus den Samen des mexikanischen Mohnes, Argemone Mexicana Linn. gewonnen, einer in Ost- und Westindien und in Mexiko wachsenden Papaveracee.

Darstellung. Durch erschöpfende Extraktion der Samen erhält man 37%, durch fabrikmäßiges Pressen nur etwa 35% Öl.

Eigenschaften. Das frische Argemoneöl hat eine orangegelbe Farbe und einen schwachen charakteristischen Geruch.

# Physikalische und chemische Konstanten des Argemoneöles

Spezifisches Gewicht bei	Verseifungszahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Brechungsexponent im Butterrefrakto- meter bei 40°C	Säurezahl	Viskosität in Redwoods Viskosi- meter-Sekunden bei 70° F	Autor
$\begin{array}{c}     \frac{15,5}{15,5} \\    0,9247 \\    \text{bis} \\    0,9259   \end{array}$	187,8 bis 190,3	119,91 bis 122,53	95,07	0,00	62,5	6 bis 83,9	268,9 bis 272,0	Crossley u. Le Sueur¹)
15 0,9435	200,2	113,3			_			Bloemendal <sup>2</sup> )

Zusammensetzung. Crossley und Le Sueur konnten die Anwesenheit von Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure im Argemoneöl in den von ihnen untersuchten zwei Proben nicht bestätigen. Diese hatten die Säurezahlen 6,0 bezw. 83,9 (s. Tabelle). Die Probe mit der niedrigen Säurezahl war dunkelorange gefärbt, hatte einen schwachen charakteristischen Geruch und war in Alkohol unlöslich. Die Probe mit der Säurezahl 83,9 war grünbraun und löste sich leicht in 9 bis 10 Volumen absoluten Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur.

Das von Bloemendal aus Argemone speciosa mit Tetrachlorkohlenstoff gewonnene Öl färbte sich mit konzentrierter Salpetersäure tiefrot und enthielt Alkaloide in geringer Menge.

Verwendung. Das Argemoneöl dient in Ostindien zu Speisezwecken und zu pharmazeutischen Zwecken; in Westindien und in Mexiko findet es als Schmiermittel und als Brennöl Verwendung.

### Mohnöl

Huile d'oeillette, d'oliette, de pavot du pays, Huile blanche. — Poppy seed oil, Maw oil. — Olio di papavero

Vorkommen. Dieses Öl wird aus den Samen des Mohnes, Papaver somniferum L. durch Auspressen gewonnen. Die Kultur der Mohnpflanze ist in Kleinasien, Persien, Ostindien, Ägypten, Algier und Südrußland weit verbreitet, teils der Opiumgewinnung, teils der ölreichen Samen wegen. Schon Hippokrates kannte die schlafmachende Wirkung des Mohnes und Galenus beschrieb die Methode des Einsammelns des milchigen Saftes und in den ersten Jahrhunderten nach Christi war auch schon das Mohnöl bekannt.

2) Bloemendal, Pharm. Weekblad 43, 342 (1906).

<sup>1)</sup> Crossley und Le Sueur, Journ. Soc. Chem. Ind. 1898, 991.

Physikalische und chemische

***************************************							
bei ° C	Spezifisches Gewicht	Er- starrungs- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Maumené- probe ° C
10	0,9285		_		_	_	
12	0,9271		_	_		_	<u></u>
15	0,9250		_				
20	0,9215		<u> </u>	_			
15	0,924			134—135	l —		_
15	0,924 bis 0,927	_					
$\frac{98-99}{15,5}$							
15	0,9262		_	_	_	_	
15	0,927	_	193,6	136,8—137,6		_	87-88,5
$\frac{15,5}{15,5}$	0,9255 bis 0,9268		189 bis 196,8	133,7—137,1	94,97	0,00	
	0,9244	_	193,8	134,9			75,8
18	0,9245		_	_			
15	0,9243		192,8	140,0 (Wijs)		_	
		<b>— 18</b>		_	_		
	_	— 17 bis — 19		131,0	-	_	_
;		_	194,6		1	_	
<b>-</b> i		_	192,8	134,0		_	
-			197,7	137,6—143,3			
-		_	192—195		_		
			190,1	132,6—136	_		<del></del> .
-		_	193—194	134—135	_	_	
-			_	136			
-			_	139—141			
_		;		153,8-157,5			
-	-				95,38		
-	-				-	_	74
-			-		- 1		8688
-		_	-		-	_	
		-			1		
-	-	-	-		-	-	
_	_	<u> </u>			_	_	

Konstanten des Mohnöles

	Refrakt	ome	teranzeige	Pus	.h	Viskosi-	
refra	Butter- ktometer		Oleorefraktometer	ex	chungs- ponent	tät Sek.	Autor
bei OC		bei OC		bei ° C		bei 70° F	
		_			_		Schädler
_		_	·	_	<u> </u>	-	"
	_	-			<u> </u>	_	77
	_		_		_	_	79
	_		- 4		_	_	Souchére
		-	_				Allen
	_	_					Clarke
:			_		- 1		De Negri u. Fabris
<b>4</b> 0	63,4	-	_	_	_	253,9 bis 259,1	Crossley u. Le Sueur
15	77,8			15.5	1,4770		Tolmann u. Munson
					_		Stilurell
25	71,0	_	<u> </u>			_	Thomson u. Dunlop
					- 1	_	Girard
-	_		_	_	_		Shukow
	_		· —		_		Valenta
-		_					Moore
-	_	_		_			Dietrich
	-	-		_	_	_	Oliveri
	-	-		-	- 1	_	Lewkowitsch
-	<b>—</b> 1	-		60	1,4586		Thörner
	_				_		Hübl
			_	_	_		Peters
15	78,3		_	15	1,4773	_	Utz
	_	_	_	-			Dietzel u. Kreßner
		_		_	_	_	Maumené
		-			_		Archbutt
25	74,5						Mansfeld
25	72		1 00 K hi-		_		Beckurts u. Seiler
	_	25	+ 23,5 bis				Jean
_	_	22	+35 +30  bis  +35	_	_	_	Pearmain

Darstellung. Die Samen des weißen Mohnes liefern  $55,62\,\%$  Öl, schwarzer Mohn liefert  $51,36\,\%$  Öl. Die Mohnsamen werden kalt und warm gepreßt und man erhält auf diese Weise zwei Qualitäten Öl. Die erste Pressung liefert das weiße Öl, Huile blanche als feinste Sorte; die zweite Pressung gibt das rote Öl oder Fabriköl Huile fabrique, Huile russe, das zur Seifenfabrikation verwendet wird.

Eigenschaften. Mohnöl ist klar, fast farblos bis hell goldgelb, dünnflüssig, von angenehmem Geschmack und eigenartigem sehr schwachem Geruche, weswegen es auch in Frankreich als Speiseöl verwendet und dem Olivenöle vorgezogen wird und besonders, weil es nur schwer ranzig wird. Das durch warmes Pressen erhaltene Öl hat einen kratzenden Geschmack und starken, an Leim erinnernden Geruch.

(Physikalische und chemische Konstanten des Mohnöles s. Seite 52 und 53.)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Mohnöles

	ezifisches ewicht	Er- S starrungs- punkt	Schmelz- O punkt	Verseifungs- zahl	Jódzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsüuren	$\Lambda$ zetylzahl	Mittleres Molekular- gewicht	Brechungs- index	Autor
$\frac{100}{100}$	0,8886			<u> </u>			! —			Archbutt
		16,5	20,5	_	_		_			Hübl
		16,5	20,5	199	116,3			_	1,4506	Thörner
		15,4 bis 16,2 (Titer)								Lewkowitsch
			20 bis 21	_	139	_			—	De Negri u. Fabris
		_		_		149,6				Tortelli u. Ruggeri
-					—		13,1	279,1		Benedikt- Ulzer
-	_							293		Schestakow

Zusammensetzung. Da das Mohnöl, wie erwähnt, nicht leicht ranzig wird, so enthält es relativ wenig freie Fettsäuren. In folgender Tabelle sind die von verschiedenen Autoren ermittelten Säurezahlen zusammengestellt:

	Freie Fettsäuren auf Ölsäure bezogen	Autor
Mohnöl	2,09 2,29 0,7—2,86 12,87—17,73 2,15—9,43 3,2—5,5 0,24—0,40	Rechenberg Salkowski Nördlinger  " Crossley, Le Sueur¹) Schestakow

Nach den älteren Angaben besteht das Mohnöl aus den Glyzeriden der Ölsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure; Myristinsäure und Laurinsäure sollen fehlen. Nach Tolman und Munson²) beträgt der Gehalt des Mohnöls an festen Fettsäuren, und zwar Palmitin- und Stearinsäure, 6,67%. Die flüssigen Fettsäuren setzen sich, wie Hazura und Grüßner fanden, aus folgenden Säuren zusammen: 5% Linolensäure, 65% Linolsäure und etwa 30% Ölsäure. Die Menge des Unverseifbaren im Mohnöl beträgt 0,5% und besteht hauptsächlich aus Phytosterin.

Das im Handel vorkommende Mohnöl ist häufig mit 1—2% Sesamöl vermischt, das als zufällige Verunreinigung betrachtet wird, da diese beiden Öle gewöhnlich hintereinander in denselben Pressen gepreßt werden. Man trifft aber auch Speisemohnöl, das mit Sesamöl und Haselnußöl bis zu 40% versetzt ist, um den Geschmack des aus alten resp. minderwertigen Samen gewonnenen Öles zu korrigieren. Beide Zusätze erkennt man an der niedrigen Jodzahl, am Verhalten im Refraktometer und bei der Baudouinschen und Soltsienschen Reaktion, wie die Untersuchungen von Utz³) mit selbst dargestellten Ölen verschiedener Herkunft zeigen:

Folgende Zusammenstellung bringt die von Utz gefundenen Werte für verschiedene Mohnöle:

	Jodzahl	Brechungs- exponent bei 15 ° C	Butterrefrakto- meteranzeige bei 15 ° C
Indisches Mohnöl	153,48	1,4772	78,1
Levantinisches Mohnöl	157,52	1,4774	78,4
Deutsches Mohnöl	156,94	1,4774	78,4
Sesamöl		1,4772	73,0

Tolman und Munson, Journ. Amer. Chem. Ind. 17, 989 (1898).

Tolman und Munson, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 690 (1903).

<sup>3</sup>) Utz, Chem. Ztg. 1903, 1176; 1904, 257.

Durch die Verunreinigung mit Sesamöl werden die Jodzahl, der Brechungsindex und die Refraktometeranzeige also erniedrigt. Was die Baudouinsche und Soltsiensche Reaktion anbetrifft, so gibt reines Mohnöl weder die eine noch die andere.

Die Reaktion mit Salpeterschwefelsäure muß sehr vorsichtig angestellt werden, da sie nicht sehr charakteristisch ist und Ähnlichkeit mit Madiaöl hat, ferner mit Sesamöl, wie Utz zeigte, mit Leindotteröl nach Andés¹) Angabe, und mit anderen Ölen.

Der Nachweis des Mohnöles in einem anderen Öl wird durch sein hohes spezifisches Gewicht und durch seine hohe Jodzahl erleichtert. Die Möglichkeit, Mohnöl von Walnußöl zu unterscheiden, bietet die Hexabromidprobe; während Walnußöl 1,4—1,9% hexabromierter Glyzeride gibt, findet man bei Mohnöl kein Hexabromid.

Verwendung. Wie bereits erwähnt, werden die feineren Sorten des Mohnöles zu Speisezwecken benutzt; es dient auch zur Herstellung weißlicher Farbe für Künstler. Die älteren Öle, sowie deren mindere Sorten werden als Firnisöl, Brennöl (gibt ein schlechtes Licht) und zur Seifenfabrikation verwandt.

### Sonnenblumenöl

Huile de tournesol. — Sunflower oil. — Olio di girasole

Vorkommen und Eigenschaften. Die Samen von Helianthus annuus, gemeine Sonnenblume oder Sonnenrose, die in vielen Gegenden Europas wächst, liefern ein klares hellgelbes Öl von eigenartigem mildem Geschmack und angenehmem Geruch. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt 28—30 %. Windisch fand, daß die ungarischen Sonnenblumensamen bedeutend reicher an Öl sind als die anderer Provenienz. Die Fruchtkerne der ungarischen Samen liefern 36,6—53,0 % Öl, während die russische Saat nur 23 % enthält.

(Physikalische und chemische Konstanten des Sonnenblumenöles und der Fettsäuren s. Seite 58 und 59.)

Zusammensetzung. Das Sonnenblumenöl enthält nach Tolman und Munson 0,95%, nach Jean 3,1% freie auf Ölsäure berechnete Fettsäuren. Holde untersuchte eine von ihm durch Extraktion mit Petroläther dargestellte Ölprobe, die 5,6% freie Fettsäuren enthielt.

Das Öl besteht aus den Glyzeriden der Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure und wenig Arachinsäure. Tolman und Munson fanden 3.88% fester Fettsäuren, Hazura 92.5% flüssiger Fettsäuren. Die flüssigen Fettsäuren bestehen hauptsächlich aus Linolsäure; Ölsäure ist nur in geringen Mengen vorhanden. Die unverseifbaren Bestandteile betragen nach Tolman und Munson 0.31-0.72%.

<sup>1)</sup> Andés, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 10, 199 (1903).

Das Sonnenblumenöl gehört zu den schwach trocknenden Ölen. Sein Sauerstoffabsorptionsvermögen mit Kupfer nach der Methode von Hübl betrug:

	Nach 2 Tagen	Nach 7 Tagen	Nach 30 Tagen
Sonnenblumenöl	1,97	5,02	_
Fettsäuren des Sonnenblumenöls	0,85	$3,\!56$	6,3

Salpetersäure färbt das Sonnenblumenöl gar nicht, in Gegenwart von Kottonöl tritt Braunfärbung ein. Konzentrierte Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,70 gibt eine bläulichgrüne Farbe, die in schmutziggrau übergeht.

Verwendung. Das kaltgepreßte Sonnenblumenöl dient im Osten Rußlands hauptsächlich als Speiseöl zur Zubereitung vieler Speisen; das warmgepreßte Öl findet zur Firnisfabrikation, hauptsächlich aber zur Seifenfabrikation, sowie als Brennöl vielfach Verwendung. Man benutzt das Öl auch zum Verfälschen von Olivenöl, sowie zum Ersatz von Baumwollsamenöl in der Margarinefabrikation (Jolles und Wildt) 1).

### Echinopsöl. Distelöl

Echinops oil. — Thistle seed oil

Vorkommen. In den Samen von Echinops ritro, einer zu den Kompositen gehörenden Pflanze. Die Samen enthalten 27,5  $^{0}/_{0}$  Öl.

Eigenschaften. Das Echinopsöl ist von gelblicher Farbe und zeigt schwache Trockeneigenschaften.

Das Öl löst sich mit Ausnahme von kaltem Alkohol in fast allen organischen Lösungsmitteln, wie Petroläther, Benzol usw. Beim langsamen Abkühlen einer siedenden alkoholischen Lösung des Öles tritt eine Trübung bei 42°C ein. — 1000 ccm absoluten Alkohols lösen bei 15°C 51 g des neutralen, von Fettsäuren befreiten Öles. Tortelli rechnet das Echinopsöl zu den in Alkohol ziemlich leicht löslichen neutralen Ölen, da sich 15—20 g in 1000 ccm Alkohol lösen, während von den Kruciferenölen nur etwa 8 g löslich sind.

Physikalische und chemische Konstanten des Echinopsöles

Spe bei ° C	ezifisches Gewicht	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Azetyl- zahl	Wegersche Sauerstoff- zahl	Autor
$\frac{15}{20}$	0,930 0,9253—0,9285	194,0 189,2—190,0	— 138,1—141,1	 26,5	9	Greshoff <sup>2</sup> ) Wijs <sup>3</sup> )

<sup>1)</sup> Jolles und Wildt, Chem. Ztg. 1893, 879.

<sup>2)</sup> Greshoff, Chem. Centralbl. 1900.

<sup>\*)</sup> Wijs, Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 6, 492 (1903).

Physikalische und chemische

Spez	afisches Gewicht	Erstarrungs- punkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Helmerzahl	Maumené- probe
15	0,924-0,926		_			
15	0,9262	· —				
15	0,926		188—189	119,7—120,2		72-75
15	0,936			122,5—133,3		<u> </u>
15	0,9240,9265			127—132	_	
15	0,9250	0,9250 —		124		
15	0,9258		193—193,3	129	95	67,5
15 90	0,924 0,919	bei — 17 teilweise fest	193	135		
15,5	0,9203		191,7	106,2	_	60,0
_		—16 bis —18,5	193—194	129		
			191,3—191,9	134,5		
_	_		191,9			_
			193—194	129		
				_	—	_
	<u> </u>					

## Physikalische und chemische Konstanten.

Erstarrungs- punkt ° C	Schmelzpunkt	Säurezahl	Verseifungszahl	Mittleres Molekular- gewicht
17	23			
18	23			
18	22-24			
17	23		201,6	
	17—22			_
	22	· ·	· -	
	21		<del></del>	
	· —	193,4	201,5	278,4
		_	201,6	

Konstanten des Sonnenblumenöles

Spezifische	Refraktometeranzeige im			Brechungs-			
Reaktions- temperatur	Butterrefraktometer bei °C		Oleo- refraktom.	exponent		Autor	
remberarer			bei 22° C	bei °C			
			_			Allen	
		_		_		Chateau	
		_				De Negri u. Fabris	
			_			Dietrich	
	40	62,5-64,0		_		Petkow	
			+ 35			Jean	
		_	_			Spüller	
	_	<u>.</u>				Holde	
166,7	15,5	72,4		15,5	1,4737	Tolman u. Munson	
			_	_		Bornemann	
-				_		Hazura	
				_		Tortelli u. Pergami	
**************************************	_	_	_	60	1,4611	Thörner	
-	25	72,2	_	_		Beckurts u. Seiler	
-	_	_	+ 35	—		Pearmain	

der Fettsäuren des Sonnenblumenöles

Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Brechungs- exponent bei 60°C	Autor
			Bach
-			Dietrich
124		_	De Negri u. Fabris
133—134		1,4531	Thörner
			Peters
			Jean
	113,8		Tolman u. Munson
			Tortelli u. Pergami
133,2—134,0			Spüller

是一个时间,我们就是一个时间,我们就是一个时间,我们就是一个时间,我们就是一个时间,我们也会会会会会会会会会会会会会会会。这一个时间,我们也会会会会会会会会会会 一个时间,我们就是一个时间,我们就是一个时间,我们就是一个时间,我们就是一个时间,我们就是一个时间,我们就是一个时间,我们就是一个时间,我们就是一个时间,我们就

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Echinopsöles

Erstarrungs- punkt	Schmelz- punkt ° C	Säurezahl	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl	Autor
30	41	—	—	—	Greshoff
	11—12	192,3—192,9	291—292	139,1—143,8	Wijs

Zusammmensetzung. Die von Wijs untersuchten zwei Ölschichten zeigten einen Gehalt an freien Fettsäuren von 4,4% bezw. 7,3%, auf Ölsäure berechnet.

### Madiaöl

Huile de madia. — Madia oil. — Olio di madia

Vorkommen. Das Madiaöl gewinnt man aus den Samen der Ölmadie, Madia sativa, die Samen enthalten 32—33 % Öl.

Eigenschaften. Es stellt ein dunkelgelbes, ziemlich dickflüssiges Öl dar von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruche und mildem Geschmacke; es wird an der Luft leicht ranzig. Bei der Raffination mit Schwefelsäure wird es dünnflüssiger und hat dann ein spezifisches Gewicht bei 15°C von 0,9286.

Chemische und physikalische Konstanten des Madiaöles

	Spezifisches Gewicht			Ver- seifungs- Jodzahl	Maumené- probe	Autor		
bei o C		kalt gepreßt	heiß gepreßt	zahl		°C		
15	0,9350	—10	—15 bis —20				Schädler	
15	0.926 - 0.928						Hartwich	
15	0,9286		—10 bis —17				Winkler	
		-22,5					Riegler	
15	0,9285 bis 0,9286	—12 bis —15	· ·	192,8	117,5 bis 119,5	96—101	De Negri u. Fabris	

# Chemische und physikalische Konstanten der Fettsäuren des Madiaöles

Erstarrungspunkt  ° C	Schmelzpunkt ° C	Jodzahl	Autor		
20-22	23—26	120,7	De Negri u. Fabris		

Zusammensetzung. Das Madiaöl besteht hauptsächlich aus den Glyzeriden der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure und einer der Ölsäure etwas ähnlichen, aber stärker ungesättigten Säure mit Trockenfähigkeiten. Das Öl nimmt eine Mittelstellung zwischen den trocknenden und halbtrocknenden Ölen ein; in dünner Schicht der Luft ausgesetzt, wird es nach Monaten zähe; es absorbiert beträchtliche Mengen Sauerstoff, wird dabei aber nur dickflüssiger; beim Behandeln mit salpetriger Säure (Elaidinprobe) bleibt es flüssig.

Verwendung. Das kaltgepreßte Öl ist ein sehr mittelmäßiges Speiseöl, sonst findet es als Brennöl, Schmieröl und in der Seifenfabri-

kation Verwendung.

# Spargelsamenöl

Huile d'asperges. — Asparagus seed oil

Vorkommen. Die Samen des Spargels, Asparagus officinalis L., liefern 15,3% eines gelben, trocknenden, fetten Öles.

Physikalische und chemische Konstanten des Spargelsamenöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Azetylzahl	Refraktometer- anzeige im Butterrefrakto- meter bei 25 ° C	Autor
0,928	194,1	137,1	25,2	75	Peters

Zusammensetzung. Das Spargelsamenöl besteht aus den Glyzeriden der Palmitin-, Stearin-, Olein- und Linolsäure. Die Gegenwart von Linolen- und Isolinolensäure wird wahrscheinlich gemacht. Das Vorkommen von Ölsäure und Linolsäure wurde durch die Bildung der Dioxystearinsäure bezw. Sativinsäure nachgewiesen.

# Amooraöl, Immergrünbaumöl

Amoora oil

Vorkommen. Dieses Öl wird aus den Samen des Immergrünbaumes, Amoora Rohituka, isoliert.

Eigenschaften. Das Amooraöl ist ein klares, rötlichbraunes, fast geschmackloses Öl von einem schwachen, etwas an Leinöl erinnernden Geruch.

Physikalische und chemische Konstanten des Amooraöles

•	Spezifisch. Gewicht bei 15,5° C 15,5° C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Anzeige im Butterrefrak- tometer bei 40°C	Brechungs- exponent bei 40 ° C	Viskosität, Sekunden bei 70° F	Autor
	0,9386	189,7	134,86	93,23	1,64	64,5	1,4687	375,8	Crossley, Le Sueur

Zusammensetzung. Die von Crossley und Le Sueur<sup>1</sup>) untersuchte Probe gab einen auf Ölsäure berechneten Gehalt an freien Fettsüuren von 4,28%.

Verwendung. Das Amooraöl wird in Ostindien als Arzneimittel sowie als Brennöl verwendet.

# Nigeröl

Huile de Niger. - Niger seed oil. - Olio di Niger

Vorkommen. Das Öl wird aus den Nigersamen von Guizotia oleifera resp. Guizotia abyssinica Cass. gewonnen, einer in Ostund Westindien, auch in Deutschland wachsenden Pflanze. Die Nigersamen enthalten nach Schädler  $40-45\,^{\circ}/_{\circ}$ , nach Schindler und Waschata  $36,33\,^{\circ}/_{\circ}$  Öl.

Eigenschaften. Das Nigeröl hat eine gelbe, dem Provenceröle ähnliche Farbe und einen nußartigen, angenehmen und milden Geruch und Geschmack.

Physikalische und chemische Konstanten des Nigeröles

	Physikalische und chemische Hollstan										
Ge	ifisches wicht	Brstarrungs- punkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Hohnerzahl	Reichert-Meißl- sche Zahl		Oleorefrakto-	o Maumené- O probe	Viskosität, Sekunden bei 70 ° F	Autor
bei c C		°C	·				1				
12 15	0,9263 $0,9242$	1-	_					-			Schädler
$\frac{15,5}{15,5}$	0,9204 0,9248 bis 0,9268	- I	bis	126,6 bis 133,8		0,11 bis 0,63	63,0			263,1 bis 292,6	Le Sueur
	0,9270	1_9	i —	:	<u> </u>	_	_	_	81	_	Allen
$\frac{99}{15.5}$	0,8738	3 ]	189 bis	_	_	-	_	_	-	_	Stoddart
	_		191	132,9 133,5		_	-	_	<u>-</u>	_	Archbutt Wallenstein u. Finck
-	_	-		_	_	_	-	+26  b +30	is —	_	Pearmain
					-			-	82		Baynes

<sup>1)</sup> Crossley und Le Sueur, Journ. Soc. Chem. Ind. 17, 989 (1898).

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Nigeröles

Spezifisches Gewicht bei °C		Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Autor			
$\frac{100}{100}$	0,8886	-	Archbutt			
		147,5	Wallenstein und Fink			

Charakteristisch ist die Reaktion des Nigeröles mit einem Gemisch von gleichen Teilen Salpetersäure und Schwefelsäure. Das Öl färbt sich anfänglich schmutzig braungelb, dunkelt immer mehr nach und nimmt nach <sup>1</sup>/<sub>4</sub>—<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunde eine schmutzig schwarzbraune Färbung an, die erst nach vielen Stunden in Rotbraun übergeht (Schädler).

### Tannensamenöl

Huile de sapin. — Pitch oil

Vorkommen. Das Tannensamenöl wird aus den Samen der Weißtanne, Edeltanne, Abies pectinata D.C., Pinus Abies, Pinus picea, die in den meisten Ländern Europas wächst, durch Pressen gewonnen.

Eigenschaften. Es ist braungelb, hat einen aromatischen, terpentinähnlichen Geruch und Geschmack. Seine Trockenfähigkeit ist etwas geringer als beim Kiefernsamenöl, findet aber in gleicher Weise Verwendung.

Physikalische und chemische Konstanten des Tannensamenöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Erstarrungs- punkt ° C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Maumené- probe ° C	Autor	
0,9215 bis 0,9312	— 18 bis — 20	193,3	118,9 bis 120,0	98—99	De Negri und Fabris	
0,9250	<b>— 27</b>				Schädler	

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Tannensamenöles

Ö1	Erstarrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C	Jodzahl	Autor
Gepreßtes	10—15	16—19	121,5	De Negri und Fabris
Extrahiertes .	12—16	17—19		, n n n

#### Fichtennußöl

Das Samenöl von Pinus Monophylla ist ein braunes, trocknendes Öl von unangenehmem Geruch und Geschmack.

Physikalische und chemische Konstanten des Fichtensamenöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Maumené- probe ° C	Brechungs- exponent	Autor
0,933	192,8	101,3	71	1,4769	Blasdale 1)

# Stillingiaöl, Talgsamenöl

Huile de Stillingia. — Stillingiaoil, Tallow seed oil. — Olio di Stillingia

Vorkommen. Die Samen des chinesischen Talgbaumes, Sapium sebiferum resp. Stillingia sebifera, liefern über 190/0 Öl.

Darstellung. Das Stillingiaöl wird in der Weise gewonnen, daß man zuerst das Mesocarp, die die Samen umgebende dicke, talgartige Schicht, den sogenannten chinesischen Talg, durch Auskochen mit Dampf entfernt und die Kerne dann auspreßt, wobei das in China unter dem Namen "Tsé-ieu" oder "Ting-yu" bekannte Öl abfließt.

Eigenschaften. Das Stillingiaöl ist braungelb gefärbt und hat einen an Leinöl und gleichzeitig an Senföl erinnernden Geruch.

Physikalische und chemische Konstanten des Stillingiaöles

_	zifisches wicht	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnorzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	o Maumené- O probe	Spez. Temperatur- reaktion	i		Brechungs- exponent bei 23,5 ° C	Autor
15	0,9458	203,8	145,6	_							Hobein
$   \begin{array}{r}     15,5 \\     \hline     15,5 \\     \hline     15 \\     \hline     15   \end{array} $	0,9395	277,0	160.7	9.1 A	:			235	89,1	1,4835	Nash
$\frac{15}{15}$	0,9432	] = 1.7,0	100,1	<i>J</i> <del>T</del> , <u>T</u>				200	05,1	1,4055	11 4 5 11
$\frac{27}{15}$	0,9370	10104	1000	04.4		100 -	0.05				M 4 - 112
$\frac{27}{15}$ $\frac{100}{15}$	0,8737	210,4	100,6	94,4	; 0,93	156,5	267	35	75		Tortelli u. Ruggeri

<sup>1)</sup> Blasdale, Journ. Soc. Chem. Ind. 1896, 205.

Physikalische	und	chemische	Konstanten	der	Fettsäuren			
des Stillingiaöles								

Erstarrungs- punkt	Schmelz- punkt	Säurezahl	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Autor
12,2 (Titer)	14,5	214,2		161,9	178,1	Tortelli u. Ruggeri
		206,3 bis 210.5		181,8	191,9	Lewkowitsch
			272	165		Nash

Zusammensetzung. Das von Tortelli und Ruggeri dargestellte Stillingiaöl enthielt 6,15% freier, auf Ölsäure bezogener Fettsäuren und 1,45% unverseifbarer Bestandteile, während Nash in einer Probe nur 3,1% freie Fettsäuren und 0,44% Unverseifbares fand.

Die Fettsäuren trennen sich bei niedriger Temperatur in einen festen und einen flüssigen Anteil, dagegen bleibt das Öl selbst bei 0°C noch flüssig. Wie die Jodzahl zeigt, gehört das Stillingiaöl zu den trocknenden Ölen. Wird es auf Glas gestrichen, so trocknet es innerhalb 3 Tagen fast ein und wird nach 6 Tagen hart. In der Livacheschen Probe absorbierte das Öl nach 2 Tagen 8,72% Sauerstoff und nach 8 Tagen 12,45%.

Ein Charakteristikum des Öles ist seine optische Aktivität; es dreht die Ebene des polarisierten Lichtes stark nach links, und zwar im 200 mm-Rohr im Laurentschen Polarisationsapparat um 6° 45′, was 29,9° Saccharimetergraden entspricht.

Verwendung. Es wird als Brennöl, sowie zur Fabrikation von Firnis benutzt.

#### Hanföl

Huile de chènevis. — Hemp seed oil. — Olio di canapa.

Vorkommen. Das Hanföl wird aus den Samen des Hanfes, Cannabis sativa L., durch Pressen oder Extraktion dargestellt. Die Samen enthalten durchschnittlich  $30-35\,^{\circ}/_{\circ}$  Öl; die Ausbeute durch Pressen beträgt  $25\,^{\circ}/_{\circ}$ , durch Extraktion  $30-32\,^{\circ}/_{\circ}$ . Deutscher Hanfsamen enthält  $33,60\,^{\circ}/_{\circ}$ , russischer  $31,42\,^{\circ}/_{\circ}$  Öl.

Darstellung. Das Hanföl ist frischgepreßt grünlichgelb, heißgepreßt dunkelgrün in verschiedenen Abstufungen; mit Kanadol oder Schwefelkohlenstoff extrahiert bräunlichgelb, mit Äther extrahiert intensiv grün. Die grüne Farbe des gepreßten oder mit Äther extrahierten Öles verliert sich nach einiger Zeit und es bekommt dann einen bräunlichgelben Farbenton.

Eigenschaften. Der Geruch und Geschmack des Öles ist der eigenartige des Hanfsamens, aber milde. Das Öl löst sich in 30 Teilen kalten und in jeder Menge kochenden Alkohols. Läßt man eine Lösung in 12 Teilen kochenden Alkohols erkalten, so scheidet sich Stearin ab.

Physikalische und chemische Konstanten des Hanföles

-	rifisches wicht	Er- starrungs- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Mau- mené- probe ° C	Brechungs- exponent im Oleo- refraktom. bei 22°C	Autor
15	0,9294 0,9276	} _					Schädler
20 15 15	0,9240 0,9255 0,925	) —					Souchère Allen
	bis 0,931						
15	0,9276						Fontenelle
15	0,9255		_		—		Massie
15	0,9276	1	_	_		. —	Talanzew
15	0,9270	1			_		Chateau
15	0,9280	_	192,8	140,5	95—99		De Negri u. Fabris
		dick bei -15, erstarrt bei -27		Wall of the Control o		+30 bis +34	Jean
	_		193,1	_			Valenta
_		_	192,0 bis 194,9	157 bis 166		_	Shukow
_			190,0 bis 191,0	148			Lewkowitsch
	_		_	157,5	-	_	Benedikt
		_		143,0		_	v. Hübl
	i —		_	_	98		Maumené
	-		_			$\begin{vmatrix} +34 & \text{bis} \\ +37,5 \end{vmatrix}$	Pearmain

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Hanföles

Erstarrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt °C	Mittleres Molekular- gewicht	- Jodzahl	Azetyl- zahl	Autor
15	19				Hübl
14—16	1719		141	_	De Negri u. Fabris
15,6—16,6 (Titertest)					Lewkowitsch
		280,5	· —	7,5	Benedikt u. Ulzer
	-	300,0	_	_	Schestakow
			122,2 bis 125,2	<del>-</del> .	Morawski und Demski

Zusammensetzung. Das Hanföl enthält 0,64—4,82% freier, auf Ölsäure berechneter Fettsäuren; nach Schestakow beträgt der Gehalt 0,14—1,7%, auf mittleres Molekulargewicht berechnet. Die festen Glyzeride des Öles bestehen aus Palmitin und Stearin (die Anwesenheit von Stearin ist übrigens noch nicht mit Sicherheit bewiesen worden); die flüssigen Fettsäuren enthalten nach den Untersuchungen von Bauer, sowie Hazura und Grüßner hauptsächlich Linolsäure, bis zu 70% in dem Öle, wie Talanzew gefunden hat, neben geringen Mengen von Ölsäure, Linolensäure und Isolinolensäure.

Das nicht raffinierte Hanföl zeigt folgende charakteristische Reaktionen:

Schwefelsäure färbt das Öl lebhaft grün.

Salpetersäure gibt eine grünlichgelbe Färbung.

Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch gibt beim Vermischen mit dem fünffachen Volumen Hanföl zuerst eine grünlichgelbe Färbung, die in Braun und endlich in Schwarz übergeht und sich nach 24 Stunden in Rotbraun umwandelt. Diese Schwarzfärbung tritt in Gegenwart fremder Öle nicht ein.

Konzentrierte Salzsäure färbt das frische Öl grasgrün, das alte gelbgrün.

Kalilauge gibt eine grünlichgelbliche Emulsion.

Die Trockenfähigkeit des Hanföles ist bedeutend geringer als die des Leinöles, es wird aber zur Firnisfabrikation, und zwar dunkler Sorten, verwendet.

Verwendung. Große Mengen Hanföl werden in den Schmierseifenfabriken verbraucht, um den Seifen eine grüne Farbe zu verleihen. Als Brennöl hat es die Eigentümlichkeit, sehr schnell zu verbrennen. Die besseren Sorten des Öles dienen in manchen Gegenden Rußlands als Speiseöl.

#### Kiefernsamenöl

Huile de pin. - Pin oil. - Olio di pinoli

Vorkommen. Das Kiefernsamenöl erhält man aus den Samen der gemeinen Kiefer, Pinus sylvestris.

Eigenschaften. Das Öl ist bräunlichgelb, dickflüssig, von aromatischem terpentinartigem Geruch und Geschmack. Das Kiefernsamenöl trocknet sehr leicht an der Luft und wird in der Firnisfabrikation, sowie als Brennöl verwendet.

## Physikalische Konstanten des Kiefernsamenöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Erstarrungspunkt <sup>o</sup> C	Autor	
0,9312	27	De Fontenelle	

#### Fichtensamenöl

Huile de pignon. — Fir seed oil. — Olio di pinoli

Vorkommen. Dieses Öl wird aus den Samen der Fichte, Pinus abies (Picea vulgaris) gewonnen.

Eigenschaften. Das Öl ist goldgelb und hat ebenfalls einen terpentinartigen Geruch und Geschmack. Es trocknet ziemlich langsam an der Luft. Seine hauptsächliche Verwendung findet das Öl zur Fabrikation von Ölfarben und Firnissen, sowie als Brennöl.

Physikalische Konstanten des Fichtensamenöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Erstarrungspunkt °C	Autor
0,9288	— 27	Schädler
0,9285	<u> </u>	De Fontenelle
0,9215	-	De Negri u. Fabris

#### Zedernußöl

Huile de noix de cedre. - Cedar nut oil. - Olio de noce di cedro

Vorkommen. Das Zedernußöl wird aus den Nüssen der sibirischen Zeder- oder Zirbelkiefer, Pinus cembra L. gewonnen, die in Sibirien, sowie in den Alpen und Karpaten große Waldungen bilden.

Eigenschaften. Das Öl hat eine goldgelbe Farbe und einen angenehmen, milden Geschmack; es löst sich leicht in Petroläther, Chloroform, Azeton und Amylalkohol, schwieriger in kaltem Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht jedoch beim Erwärmen.

Physikalische und chemische Konstanten des Zedernußöles

Spezifisches Gewicht bei	Er- S starrungs- punkt Verseifungs- zahl	Jodzahl Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	o Maumené O probe	Autor
0 0,9326	— 20 191,8	149,5 93,33 bis 150,5	2,0 flüchtige Fettsäur.		Krylow
15 0,930	<b>—</b> 191,8	159,2 91,97	3,77º/o	98	v. Schmölling

Physikalische	und	chemische	Konstanten	der	Fettsäuren
		des Zeder	nußöles		

Erstarrungs- punkt	Mittleres Molekular- gewicht	Jod- zahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Ver- seifungs- zahl	Azetyl-zahl	Autor
11,3	290	161,3	184,0	193	81,9	v. Schmölling

Zusammensetzung. Der Gehalt des Zedernußöles an freien Fettsäuren als Ölsäure berechnet beträgt nach Krylow 0,55%, nach v. Schmölling 1,65%. Ferner fand v. Schmölling 3,77% flüchtige Fettsäuren, 1,3% unverseifbare Bestandteile, 87% flüssige Fettsäuren und 10,01% Glyzerin.

Die Fettsäuren des Zedernußöles scheiden beim Stehen einen kristallinischen Niederschlag ab, der zum größten Teil aus Palmitinsäure besteht. Die flüssigen Fettsäuren bestehen hauptsächlich aus Linolsäure und geringen Mengen Linolensäure und Oleinsäure. Die Oxydation der flüssigen Fettsäuren liefert hauptsächlich Sativinsäure neben etwas Dioxystearinsäure.

Verwendung. Das Zedernußöl findet in Sibirien als Speiseöl vielfach Verwendung.

## Koloquintensamenöl

Vorkommen. Das Öl findet sich in den Samen einer in Ostindien, Nordafrika, Senegambien und Arabien heimischen Cucurbitacee. Citrullus Colocynthis Schrader = Curcumus Colocynthis L.

Eigenschaften. Das durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff gewonnene Öl ist von rötlichgelber Farbe, dickflüssiger Konsistenz, schwach bitterem Geschmack und zeigt schwach grüne Fluoreszenz.

Physikalische und chemische Konstanten des Koloquintensamenöles

Spezifisches Gewicht bei	• Erstarrungs- O punkt	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche-Zahl	Wärmezahl im Thermoleometer nach Tortelli	im Re	raktion Zeiß- frakto- neter	Autor
15 0,9289	- 14	2,7	191,7	120,37	90,72	0,32	86,4	15	78,2	)
$\frac{100}{15}$ 0,8733								25	72,3	Grimaldi u. Prussia
_   _		_	-					40	63,5	) " " " " " " " " " " " " " " " " " " "

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Koloquintensamenöles

Spezi- fisches Gewicht bei 100 ° C 15 ° C	Schmelzpunkt	• Erstarrungs-	Sünrezahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Mittleres Molekular- gewicht der unlös- lichen Fettsüuren	im Re	raktion Zeiß- frakto- neter	Autor
0,8537	29,2 bis 30 —	26,2 bis 27,2	192,6	198,2	121 —	150 	272	30 40 45	56,7 51,5 48,3	Grimaldi u. Prussia

Zusammensetzung. Das von Grimaldi und Prussia<sup>1</sup>) untersuchte Koloquintensamenöl bestand aus flüssigen und festen Fettsäuren. Der Gehalt an flüssigen Fettsäuren betrug 56,2%, der der festen Fettsäuren 43,8° 0.

#### Belladonnaöl

Tollkirschenöl. - Huile de Belladonna. - Belladonna seed oil

Vorkommen. In den Samen von Atropa Belladonna L., der Tollkirsche, Wolfskirsche, einer in Deutschland und in fast ganz Europa verbreiteten Solanacee.

Eigenschaften. Das Belladonnaöl ist ein klares, goldgelbes, geruchloses, nicht giftiges Öl von mildem Geschmack und etwas dickerer Konsistenz als Leinöl. Das spezifische Gewicht ist 0,925 bei 15°C, der Erstarrungspunkt liegt bei - 27° C. Es trocknet sehr langsam.

Verwendung. Das Belladonnaöl dient als Speiseöl, Brennöl und

Schmieröl.

#### Styraxöl

Vorkommen. In den Samenkernen von Styrax Obassia Sieb. et Zucc. Die Samenkerne liefern durch Extraktion mit Äther 18,2% Öl. Die von Asahina untersuchte Ölprobe enthielt 4,6% freie als Ölsäure berechnete Fettsäuren.

Physikalische und chemische Konstanten des Styraxöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Autor
0,974	180,8	127,0	91,0	Asahina

<sup>1)</sup> Grimaldi und Prussia, Chem. Ztg. 1909, 1239.

#### Essangöl

Huile d'Engessang, Huile d'Essang du Gabon

Vorkommen. In den Samen eines westafrikanischen Baumes von Ricinodendron Hendelotti Pierr = Ricinodendron africanus Müll. Arg. = Jatropha Hendelotti Baill. Die Samen enthalten 52% Fett (Heckel)<sup>1</sup>).

Eigenschaften. Essangöl ist ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Fett. Das durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff erhaltene Fett ist fest. Das Öl hat das spezifische Gewicht 0,35 bei 15 °C, seine Fettsäuren schmelzen bei 30 °C. Es gehört zu den trocknenden Ölen und wird zu Speisezwecken und zur Firnisfabrikation verwendet.

#### Fettes Salbeiöl

Vorkommen. In den Samen der Salbeiarten abessynischer Herkunft "Abaharderà" und "Entatie Vallaha".

Eigenschaften. Das Salbeiöl ist fast farblos, hat einen an Leinöl erinnernden Geruch und Geschmack und besitzt Trockeneigenschaften.

Physikalische Eigenschaften des fetten Salbeiöles

	Spezifisches Gewicht bei 15°C	Erstarrungs- punkt	Autor
Abaharderàöl, kalt gepreßt .	0,9273	— 16	
" mit Äther extra-	0,9320	— 2 bis — 8	Luzzi²)
$egin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			Luzzi )
Wallahàöl, kalt gepreßt	0,9355	<b>— 2</b> 0	j

Der Schmelzpunkt der Fettsäuren liegt bei + 16 bis + 20 °C, der Erstarrungspunkt bei + 8 bis + 12 °C.

#### Neonöl

# Huile de néou du Senegal

Vorkommen. Die Samen des in Senegambien und St. Thomas heimischen Baumes, Parinarium senegalense Guill. und Perr. = Parinarium macrophyllum Sabine enthalten 62,40% Rohfett.

Eigenschaften. Es ist ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Öl, das leicht ranzig wird.

Das spezifische Gewicht des Öles ist 0,954 bei 15°C. Der Erstarrungspunkt der Fettsäuren liegt bei 20°C.

Heckel, Les graines grasses nouvelles. Paris 1902.
 Luzzi, Memoria inserita negli atti del VI congresso interno di Chimica applicata Roma 1906.

## Myrtensamenöl

Vorkommen. In den Samen der Myrte, Myrtus communis L. aus der Familie der Myrtaceen. Die Samen enthalten neben einem ätherischen Öle 12-15% eines fetten Öles.

Eigenschaften. Das durch Extraktion mit Äther oder Schwefelkohlenstoff gewonnene Öl stellt eine gelbe, an der Luft leicht erstarrende Flüssigkeit dar. Es ist in Äther, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl leicht, dagegen in Alkohol schwer löslich.

# Physikalische und chemische Konstanten des Myrtensamenöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche- zahl	Temperatur- erhöhung nach Tortelli °C	Autor
0,9244	199,84	107,45	95,31	9,65	39	Scurti u. Perciabosco

Zusammensetzung. Das Myrtensamenöl besteht aus den Glyzeriden der Ölsäure, Linolsäure, Myristinsäure und Palmitinsäure, Stearinsäure konnten Scurti und Perciabosco<sup>1</sup>) nicht nachweisen.

Bei der Elaidinprobe bildet das Myrtensamenöl unter fast vollständiger Entfärbung einen gelblichen Niederschlag, aber keine zusammenhängende, feste Masse.

#### Hickoryöl

Amerikanisches Nußöl. Huile de Hickory. Hickory oil

Vorkommen. Dieses Öl findet sich in den Samen verschiedener Caryaarten, wie Carya alba Mich., Carya olivaeformis Nuttal und Carya illionensis Nuttal. Der Ölgehalt der Kerne beträgt 70,4%.

# Physikalische und chemische Eigenschaften des Hickoryöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Meißlsche- zahl	Azetyl- zahl	Hehner- zahl	Autor
0,9184	198,0	106	2,2	1,16	93,4	Deiler u. Fraps <sup>2</sup> )

Zusammensetzung. Das Hickoryöl enthält  $0.50^{\circ}/_{\circ}$  Lecithin. Die unverseifbaren Bestandteile des Öles bestehen hauptsächlich aus  $0.30^{\circ}/_{\circ}$  Cholesterin.

Verwendung. Das Öl wird als Brennöl und zu Speisezwecken benutzt.

Scurti und Perciabosco, Gaz. chim ital. 1907, I. 484
 Deiler und Fraps, Amer. Chem. Journ. 43, 90 (1910).

# II. Halbtrocknende Öle

Die zu dieser Gruppe gehörenden Öle zeigen eine geringere Trockenfähigkeit als die trocknenden, sie nehmen eine Mittelstellung zwischen den trocknenden und nichttrocknenden Ölen ein. Sie unterscheiden sich von den trocknenden Ölen durch ihren höheren Ölsäuregehalt, durch die Gegenwart von Erukasäure, ferner durch das Fehlen von Linolensäure, daher auch die niedrigere Jodzahl; von den nichttrocknenden Ölen unterscheiden sie sich durch ihren hohen Gehalt an Linolsäure.

## Leindotteröl. Deutsches Sesamöl

Huile de Cameline. Huile de sesame d'Allemagne. — Cameline oil, German sesamé oil. — Olio di cameline

Vorkommen. Das Leindotteröl erhält man aus den Samen von Myagrum sativum Linn., Camelina sativa Cez., Leindotter oder Butterraps.

Darstellung. Die Samen enthalten 25—34% Öl, liefern beim kalten Pressen 18—20%, beim warmen Pressen etwa 25% und beim Extrahieren etwa 28% Öl.

Eigenschaften. Das Leindotteröl hat eine goldgelbe Farbe, das kaltgepreßte ist etwas heller, und hat einen scharfen, eigenartigen Geruch und Geschmack. Der Geschmack ist anfangs bitter, verliert sich aber beim Lagern.

(Physikalische und chemische Konstanten des Leindotteröles siehe Seite 74.)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Leindotteröles

Erstarrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt °C	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Autor
13—14	1820		136,8		De Negri u. Fabris
		291			Schestakow
				165,4	Tortelli u. Ruggeri

Zusammensetzung. Der Gehalt an freien Fettsäuren betrug in einer von Shukow untersuchten Ölprobe 0,4% auf Ölsäure berechnet, nach Schestakow 2,1% (auf mittleres Molekulargewicht berechnet).

Physikalische und chemische Konstanten des Leindotteröles

							<del></del>	
Spezi- fisches Gewicht bei 15°C	Erstarrungs- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	o Maumené- O probe	Refrakto- meteranzeige im Oleo- refraktometer bei 22°C	Visk	cosität	Autor
								Schädler
0,9228	$-18  \mathrm{bis} - 19$							Schauler
0,9252			<u> </u>			15	13,1	Schübler
		_		82	+ 32	7,5	18,3	
0,9240								Jean
0,9260		_						Christiani
0,9259		:						Massie
,	-				_			Levalois
0,9200								Clarke
0,9329		100	107.0	1 1 17	!	1		De Negri u.
0,9260	_	188	135,3	117				Fabris
0.9270	_17 bis—18	155	152—155	_	_		—	Shukow
	-	;	132,6			_	_	Girard
		:	$142,\!4$	_	<u> </u>			Tortelli u.
		i	112,1	!				Ruggeri

Das Öl besteht aus den Glyzeriden der Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure und wenig Erukasäure. Auf die Anwesenheit der Erukasäure deutet die niedrige Verseifungszahl des Öles. Die Fettsäuren des

Leindotteröles sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

Es besitzt die Eigenschaften trocknender Öle, wie auch die Jodzahl zeigt. An der Luft trocknet das Öl ziemlich langsam und gibt mit Bleiglätte oder Manganborat gekocht nur einen schwer trocknenden Firnis. Eine von Andés in dünner Schicht auf Glas gestrichene Ölprobe war nach 9 Tagen noch nicht vollständig trocken. Leindotteröl kann mit Leinölfirnis zu gleichen Teilen vermischt werden, ohne die Trockenfähigkeit des letzteren irgendwie zu beeinträchtigen.

Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält, färbt das rohe wie das raffinierte Öl ziegelrot, rauchende Salpetersäure färbt

dasselbe schmutzig braunrot.

Beim Eintropfen von Schwefelsäure in das Öl tritt eine gelbe Färbung mit bläulichen Adern auf, die später eine orange, darauf eine ins Graubräunliche übergehende Mischung gibt. Salpeter-Schwefelsäure-Mischung ruft eine bräunlich-rote Färbung des Öles hervor.

Beim Versetzen mit Chlorzink färbt sich das Öl grünlich. Silber-

nitratlösung wird geschwärzt.

Verwendung. Das kaltgepreßte und abgelagerte Leindotteröl wird als Speiseöl gebraucht, sonst dient es als Brennöl — es brennt mit sehr heller Flamme und rußt nicht — und speziell zur Seifen-

fabrikation. Nach dem Verseifen bildet das Öl eine weiche Seife und eignet sich hauptsächlich im Winter zu Schmierseifen.

Des billigen Preises wegen wird das Öl nicht verfälscht; es wird im Gegenteil zur Verfälschung des Rüböles benutzt, in dem es durch seine hohe Jodzahl nachgewiesen werden kann.

#### Hederichöl

Huile de raphanistre. — Hedge mustard oil. — Olio di rafano.

Vorkommen. Dieses Öl wird aus den Samen des Hederichs, Ackerrettichs, Raphanus raphanistrum gewonnen. Die Samen enthalten 30—35% eines bräunlich-gelben Öles von einem milden, hinterher kratzenden Geschmack und einem charakteristischen, rübsenähnlichen Geruch.

Physikalische und chemische Konstanten des Hederichöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Erstarrungs- punkt °C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Autor
0,9135 0,9175	— 2 bis — 8 — 8	174,0	<u> </u>	Schädler Valenta

Zum Nachweis des Hederichöles empfiehlt Valenta<sup>1</sup>) etwa 5 g der zu untersuchenden Probe mit alkoholischem Kali teilweise zu verseifen, die Seifenlösung von dem unverseiften, goldgelb gefärbten, fast geruch- und geschmacklosen Öle abzufiltrieren, das Filtrat einzudampfen und mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion zu versetzen — bei Gegenwart von Hederichöl tritt eine deutlich grüne Farbe auf.

Verwendung. Das Hederichöl ist dem Rüböl sehr ähnlich und findet dieselbe Verwendung wie Rüböl; es wird als Rüböl und mit Rüböl vermischt in den Handel gebracht.

#### Schwarzsenföl

Huile de moutarde noire. — Black mustard seed oil. — Olio di mostarda nera

Vorkommen. Das Öl wird aus den Samen des schwarzen Senfes, Sinapis nigra, Brassica nigra erhalten. Der Ölgehalt des schwarzen Senfes schwankt zwischen 15 und 25%, die Samen des nahe verwandten Sareptasenfes, Sinapis juncea, enthalten etwa 33%.

Eigenschaften. Es ist ein bräunlich-gelbes Öl von sehr schwachem Senfgeruch.

<sup>1)</sup> Valenta, Dinglers Polyt. Journal 247, 36 (1883).

TO PROPERTY AND ADMINISTRATION AND THE REAL PROPERTY AND ADMINISTRATION ADMINISTRATION AND ADMINISTRATION AND ADMINISTRATION AND ADMINISTRATION AND ADMINISTRATION ADMINISTRATION AND ADMINISTRATION ADMINISTRATION AND ADMINISTRATION AND ADMINISTRATION AND ADMINISTRATION	Autor	Schädler	Chateau	Clarke	Allen	Blasdale	De Negri u. Fabris	Crossley, Le Sueur	n n	Tolman, Munson	Wijs	Shukow	K. Dietrich	Moore	Lengfeld, Paparelli	(tirard	Harvey
nföles	Viskosität Sekunden bei 70°F	1	1	-			-	452,4	355,4			1		I	I		
chemische Konstanten des Schwarzsenföles	Brechungs- exponent i C		A A A A A A A A A A A A A A A A A A A	1		and a second	1	1,4655	***************************************	1,4672		1			-	1	20   1,4742 bis   1,4752
S S	Bre ex	I			Ī	1	1	40		15,5		1			1		20
n de	Butter- refrakto- meter ei			1	B	1	1	59,5	1	15,5 76,5 15,5			69		1		
ante	But refra ne bei	1	1	1				40		15,5		1	25	1			
Konst	. Maumené- Prode	I		-	1	1	4243		1			1	1	1	58,8	44	1
ische	Hehnerzahl		*	1		4400		95,05		***	1	1		]		1	
e und chem	Jodzahl	annum	1	countries	and the same	103,6	106,25 bis 106,57	98,84	110,51	105,8113,0	122,3	181,1—181,9 114,9—120,0	175,7—176,2 102,2—102,5	0,96	103,07	1	1
Physikalische und	Verseifungs- zahl			1		174,7	174,0—174,6	173,3	173,0	-	175,8	181,1—181,9	175,7—176,2	1	1	-	
P.	Er- starrungs- punkt	118	-17,5	1	-	I	1	ı			.1	-	1		1	1	1
	Spezifisches Gewicht	0,917	0,9170	0,9183	0,916 bis	0,920	0,9170 bis	0,9155	0,9185	_	0.9143		1	1	.		
	Sp Sp	2 20	15	15	15	70		5,5	, 20 7, 7, 7,	יל אלן אל אל א	20		-	I	1	1	

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Schwarzsamenöles

Schmelz- punkt	Er- starrungs- punkt °C	Säure- zahl	Mittleres Molekular- gewicht	ekular- Jod- flüssigen		Autor
16	15,5					Girard
16-17		<del>-</del>		109,6		De Negri u. Fabris
15	<u> </u>	_	_			Blasdale
	_	187,1	299,8	126,5		Wijs
				- —	119,8	Tolman u. Munson

Physikalische und chemische Konstanten des indischen Senföles (Sinapis juncea)

Spezifisches Gewicht bei 15,5°C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Hehner- zahl	Butter- refrakto- meter- anzeige bei 40° C	Viskosität Sekunden bei 70° F	Autor
0,9206 0,9158	180,1 172,1	108,29 101,82	0,89 0,33	95,49	<del>-</del>	382,8 379,3	Crossley u. Le Sueur

Zusammensetzung. Das Senföl enthält nach Nördlinger (zwei Proben) 0,68 und 1,02%, nach Crossley und Le Sueur 1,85%, nach Wijs 1,10% freier, auf Ölsäure berechneter Fettsäuren.

Das Öl besteht nach Goldschmiedt aus den Glyzeriden der Behensäure und Erukasäure und einer ungesättigten flüssigen Fettsäure. Tolman und Munson isolierten 2,32—4,05 % fester Fettsäuren.

Crossley und Le Sueur fanden in einer Ölprobe im 200 mm-Rohre eine Ablenkung — 0° 25' und 0° 18'.

De Negri und Fabris haben im Schwarzsenföl stets Schwefel gefunden; dadurch läßt es sich in Gemischen mit Olivenöl leicht erkennen.

#### Weißsenföl

Huile de moutarde blanche. — White mustard seed oil. — Olio di mostarda bianca

Vorkommen. Das Weißsenföl wird aus den Samen von Brassica alba, Sinapis alba, durch Pressen in einer Menge von 20—26% erhalten.

Eigenschaften. Es stellt eine goldgelbe Flüssigkeit von einem eigentümlichen, etwas scharfen Geschmack dar.

des Weißsenföles	
Konstanten	
chemische	
and c	
Physikalische	The state of the s

	Autor		Allen	Schädler	Chatean	Bornemann	Blasdale	De Negri u. Fabris	W::c	Crossley, Le Sueur	Lengfeld, Paparelli	Tolman, Munson
föles	Viskosität Sek.	bei 70° F	-		1	1	I	***************************************		402		.1
eißsen	Brechungs- exponent		I	ı	1	1	1			1	1	15,5 74,5 15,5 1,4750
es W		bei C	1	1	1	-	1			1	-	15,5
ten d	Butter- refraktometer		aparora.	I	1	İ	1	1	-	58,5	l	74,5
stan	Bı refrak	bei ° C				i	***************************************				I	15,5
the Kon	Hehner- Maumené-	D.	1		1	edire second	#FF-CLARE	44-45	-		49,5	1
chemis	Hehner-	zanı	***************************************	1		No.	į	1	1	98,36	7,96	1
she und	Jodzahl		espirate and a second a second and a second	1	ignores	-	98,4	92,1 bis	95,8 122.3	96,75	89,76	1
Physikalische und chemische Konstanten des Weißsenföles	Ver- seifungs-	zahl		***************************************	***************************************	-	173,9	50	171,4	171,2	-	1
Ph	Erstarrungs- punkt	O.	I	-8 bis-16	-16,25	- 16	1	***************************************	1	l	deplora	1
	Spezifisches Gewicht		5,5 0,914 bis	0,9145	0,9142	0,9142	0,9151	0,9125 bis	0,9160	0,9149	-	1
	Sp	• CC	15,5	15	15	15	15	13	20	15,5	.	Ī

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Weißenfales

sinsenioles	m Autor	Wijs De Negri und Fabris Tolman und Munson
esauren des we	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	
rominem uel ren	Jodzahl	106,2 94,7—95,87 —
commission and commission remained the constant of Weinschildes	Mittleres Molekulargewicht	301,9
ALL OLD GLICATE	Säurezahl	185,8
for -	Schmelzpunkt °C	$16 \\ 15 - 16 \\ -$

Zusammensetzung. Der Gehalt an freien, auf Ölsäure berechneten Fettsäuren betrug in einer von Wijs untersuchten Probe 1,27%, in einer von Crossley und Le Sueur untersuchten 1,36%.

Das Weißsenföl enthält nach Tolman und Munson nur Spuren von festen Fettsäuren. Hehner und Mitchell erhielten aus einer Ölprobe 1,5% Linolensäurehexabromid.

#### Gerstensamenöl

Huile d'orge. — Barley seed oil. — Olio d'orzo

Vorkommen. Die Samen der Gerste, Hordeum vulgaris, Caesalpinia Bonducella liefert ein Öl von fast bräunlichgelber Farbe.

Physikalische und chemische Konstanten des Gerstensamenöles

Spezifisches Gewicht	1 5		Hehnerzahl	Autor	
0,9 <b>474</b>	280	90	86	Meyer-Essen <sup>1</sup> )	
—		89,9	—	Niederstadt	

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Gerstensamenöles

Verseifungs- zahl Jodzahl		Säurezahl	Brechungs- exponent bei 30°C	Autor	
280	63,5	25	1,4745	Meyer-Essen	

Diese Konstanten sind nicht einwandfrei; sie bedürfen der Bestätigung.

## Roggensamenöl

Huile de seigle. — Rye seed oil. — Olio di segale Vorkommen. Dieses Öl wird aus den Samen des Roggens, Secale cereale, gewonnen; es hat eine fast gelbbraune Farbe.

Physikalische und chemische Konstanten des Roggensamenöles

•	wicht	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Brechungs- exponent bei 28° C	Autor	
15	0,9334	196	81,88	88,8	1,47665	R. Meyer	

<sup>1)</sup> Meyer-Essen, Chem. Ztg. 1903, 958.

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Roggensamenöles

Erstarrungs- punkt	Schmelz- punkt °C	Säurezahl	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Brechungs- exponent bei 26° C	Autor
34	36	40,6	199	113	1,47107	R. Meyer

#### Koriandersamenöl

Huile de coriandre. — Coriander seed oil. — Olio di coriandro

Vorkommen. Die Samen von Coriandrum sativum, Koriander, Wanzendill, enthalten  $5\,\%$  eines dunkelgrünen Öles.

### Physikalische und chemische Konstanten des Koriandersamenöles

Spezifisches Gewicht	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Brechungsexponent bei 23° C	Autor		
0,9019	63 (?)	88 (3)	98,0 (?)	1,4698	Meyer		

## Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Koriandersamenöles

Verseifungs- zahl	Jodzahl	;	Säurezahl	Brechungsexponent bei 29°C	Autor
255	84,7	:	15,5	1,48729	Meyer

#### Rüböl

Huile de colza. — Rape oil, Colza oil. — Olio di colza

Vorkommen. Die Rüböle werden aus den Samen einiger Varietäten des wilden Feldkohls, der zur Familie der Kruziferen gehörigen Brassica campestris gewonnen und werden meist sämtlich als Rüböl oder Kolzaöl bezeichnet (England) oder unter diesen Namen auch als zwei verschiedene Arten verstanden, seltener auch in folgende drei Sorten eingeteilt:

- 1. Kohlsaatöl, Kolzaöl. Huile de colza. Colza oil. Olio di colza. Aus den Samen von Brassica campestris L., Kohlsaat.
- 2. Rapsöl, Repsöl. Huile de navette. Rapse seed oil, Rape oil. Olio di Ravizzone. Aus den Samen von Brassica campestris L., var. Napus, Raps.
- 3. Rüböl, Rübsenöl. Huile de rabette. Rubsen seed oil, Rubsen oil. Olio di rapa. Aus den Samen von Brassica campestris L., var. Rapa, Rübsen.

Bei jedem dieser drei Öle unterscheidet man außerdem noch eine Winter- und Sommervarietät. So beträgt der Durchschnittsgehalt an Öl bei

Sommerrübsen und Sommerraps		$30-35^{\circ}/_{o}$
Winterrübsen und Winterraps		$35-40^{\circ}/_{\circ}$ ,
Winterkolza		$35-45^{\circ}/_{0}$ .

Eigenschaften. Diese Öle stimmen in ihren Haupteigenschaften überein. Sie werden aus der gemahlenen Saat entweder durch Pressen oder durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff oder Petroläther gewonnen. Frisch gepreßt haben sie eine mehr oder weniger dunkelbraungelbe Farbe, sind fast ganz geruchlos, nehmen aber beim Lagern unter Abscheidung von viel Schleim einen eigentümlichen unangenehmen Geruch an und bekommen einen widerwärtigen kratzenden Geschmack, der von flüchtigen Beimengungen herrührt. Das extrahierte Öl ist gewöhnlich reiner als das gepreßte, da beim Pressen der Saat eine beträchtliche Menge Schleim und Eiweiß in das Öl übergeht. In rohem Zustande sind die Öle dunkelbraun gefärbt; sie werden durch Raffinieren mit 1 prozentiger Schwefelsäure von Schleim und Eiweiß befreit, wodurch sie eine hellgelbe Farbe bekommen.

(Physikalische und chemische Konstanten des Rüböls und der Fettsäuren s. Seite 82 bis 85. Konstanten reiner Rüböle s. Seite 86.)

Zusammensetzung. Der von verschiedenen Autoren in mehreren Rübölsorten bestimmte Gehalt an freien Fettsäuren ist in folgender Tabelle zusammengestellt.

Freie Fettsäuren

	Anzahl der Proben	Freie Fettsäuren auf Ölsäure berechnet	Mittel- wert	
	1	4,28		Salkowski
	1	6,64		Rechenberg
Speiseöl, gepreßt	3	0,53—1,82	1,19	Nördlinger
Gepreßte technische Öle	9	0,52-6,26	2,88	<b>"</b> '
Extrahierte technische				
Öle	2	0,77-1,10	0,94	27
Technisches Öl	5	2,42-6,24	-	Thomson, Ballantyne
" "	50	1,7—5,5		Archbutt
" "	5	1,05-3,9		Deering
Indische Öle	10	0,7—2,01	_	Crossley u. Le Sueur

Physikalische und chemische

		SIKAIISCHE UI	iu chi	сштаспе		
Spez bei ° C	ifisches Gewicht	Erstarrungs- punkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Zahl
15	0,914—0,917		175—179			
$\frac{99}{100}$	0,8632	_		_		
15	0,9112-0,9175	—1 bis —10	_		_ &	_
15	0,9142	_		<u> </u>		-
15	0,9151	_			_ 8	_
18	0,91440,9168					
15	0,9150,917		175—177	97,65—102,4		
15,5	0,9132-0,9159	_	170-176,4	100,8—102,4	_	
15,5	0,9133-0,9168		170,6—175,3	99,1—105,6	-	
$\frac{15,5}{15,5}$	0,9141-0,9171		169,4—173,4	99,66104,84		0-0,4
$\tfrac{15,5}{15,5}$	0,9146	97,7	95,55	0		
23	0,910	_	175,3	98,5—105,0	_	_
100	0,8635		177—179	77—179 98—100		
15	0,9144-0,9172	_	172,1—179,6	99,6—105,1	_	
15	0,911-0,917	0	171—179	98—104	_	
			_	_	_	
_	_	—4 bis —6			-	
			178,7	_	-	
	_		177	_	-	
	_		177—178	_	_	_
	- al	_	171,7—176,5	98—103,6	-	
	—		172,2—177,8	_	<del>-</del>	
	_	<b>—</b>	175,5—181,0	94,3—110,4	-	
_	k	-	172—178	98—104	-	<u> </u>
_		<u> </u>	170—178	98—102	—	<del></del>
		_	181,3	118,1 (Wijs)	-	_
			175,3	104,5 "	-	-
	-	-	.—	100	_	
_		. —	_	103,6		<del>-</del>
	_	_		101,1	-	
	_	_	-	103,6	_	-
_	-	_		I -	95,1	_

<sup>1)</sup> Kolzaöl. 2) Rapsöl. 3) 52 Proben. 4) Indische Öle. 5) Handelsöle bester Qualität.

# Konstanten des Rüböls

Therm	alproben	Re	fraktomete	eranzeige	Ι,	1				
Mau- mené- probe	Brom- thermal- probe	im Butter- refraktometer		im Oleo- refrakto- meter	1	rechungs- index	Viskosität Sek. bei 70° F	Autor		
° C	° C	bei O C		bei 22° C	bei • C		per 70 F			
<b>51</b> –60	_	_			_		_	Allen		
							_	"		
		—		_	_	_	-	Schädler		
				—	_		—	Souchère 1)		
_		-	-				_	,, 2)		
-	_						-	Stilwell		
49-51		-	-	_			_	De Negri, Fabris 1)		
55-64	17—20,3	-		_	—			Archbutt 3)		
-		_	_	_	-			Thomson, Ballantyne		
		<b>4</b> 0	58,5 bis 59,2	_	<b>4</b> 0	1,4653	369,4 bis 464,6	Crossley, Le Sueur 4)		
-		<b>4</b> 0	58,8	_	<b>4</b> 0	1,4650		" "		
- 1		_		_	_		<u> </u>	E. Dietrich		
- 1			_	_	60	1,4667		Thörner		
		-	_		_	· <del></del>		Eisenstein		
-	_	-	-	-10	18	1,4725 bis 1,4740		Holde		
- 1			_	_	20	1,4735		")		
- 1	_		- 1	_				Girard		
-	_	-	- 1	_	-		_	Köttstorfer		
-	_	-	-	_		<u> </u>	_	Valenta		
- 1		-	- 1	_		_		Oliveri		
-		-		—		_	370-380	Lewkowitsch 5)		
- 1		-	-	_	-	_		Tortelli, Ruggeri		
- 1	-	-	-	_	-			Shukow		
-	_			-		_		Benedikt, Wolfbauer		
	- 1			-	-	-	_	Ulzer		
- 1	_	25	71	-	-			Thomson, Dunlap 6)		
_		25	68	-	-	_		n " <sup>7</sup> )		
_					-	-	-	Hübl		
_			-			-	— I	Moore		
		-			-			Wallenstein, Finck		
- 1			-	-	-			Wijs		
			- 1	- 1		[	-	Bensemann		

<sup>6)</sup> Ravisonöl. 7) Rapsöl.

Physikalische und chemische

Spez bei ° C	zifisches Gewicht	Erstarrungs- punkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Zahl
					95,0	
						0,25
						0,3-0,4
-						
					_	
					_	
				_		
	0.1	III M				
		_	_			

# Physikalische und chemische Konstanten

-	zifisches ewicht	Erstarrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C	Säurezahl	Verseifungszahl	Mittleres Molekular- gewicht	
$\frac{99}{15,5}$	0,8438	18,5	18,3—19,5	_		321,2	
$\frac{100}{100}$	0,8758	·	18,5—21			_	
		12,2	20,1		_		
		16	20		185		
		11,7-12,2			_		
		12,7-13,6					
		17—18	21-22		_		
	_		17-19				
				176,1—178,8	181,2—183,2	306,2-309,6	
						314	
						307	
	_	11				307	
					_		
	_		_	_ 43	_		
		_	_		_		
		-			_		
			_				

Konstanten des Rüböls (Fortsetzung)

Thermalproben		Re	fraktomet	eranzeige				
Mau- mené- probe ° C	Brom- thermal- probe ° C		Butter- aktometer	im Oleo- refrakto- meter bei 22° C		Brechungs- index	Viskosität Sek. bei 22° F	Autor
		_			_	· —		Dietzel, Kressner
	—			_	l —			Reichert
								Medicus, Scherer
57 - 58	_					-		Maumené
60-92				_	_		_	Baynes
	17,6-18,4	_	_		-			Hehner, Mitchell
-	17,3	-				_	_	Jenkins
		25	68					Mansfeld
_				+15 bis	_			Jean
				+18,5				
			_	+16 bis	_	_		Pearmain
				+20				
-			-		15	1,4720 bis		Strohmer
						1,4757		
-		-	-	-	20	1,4726 bis 1,4742	_	Harvey

# der Fettsäuren des Rüböls

Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Azetyl- zahl	Brechungs- exponent bei °C		Autor
		_	_	_	Allen
	_	_	_		Archbutt
		<u> </u>			Hübl
7999	-99 - 60		1,4901	Thörner	
	_			·	Lewkowitsch 1)
					2)
					Bensemann
99,8—103,1					De Negri, Fabris
-				_	Tortelli, Pergami
					Valenta
105,6					Williams
		6,3	_		Benedikt, Ulzer
96,3—99,02					Morawski, Demski
103,6		<del></del>			Wijs <sup>3</sup> )
	120,7		_		Wallenstein, Finck
<del></del> .	124,2—125,5		_	-	Tortelli, Ruggeri
	114,3		-		" "
	_	67	_		Tomarchio

<sup>1)</sup> Rüböl. 2) Kolzaöl. 3) Kalt gepreßt. 4) Sehr alte Probe.

Konstanten reiner Rüböle (Crossley und Le Sueur)

rdos	noitstoA A-mm 002 mi	,1-	,	- T0,				- 2,	-15'	1		-111	18/	<b>2</b>
	Säurezahl	2,90	1	1,78	1,57	2,57	4,00	1,42	3,77	2,10		3,70	0 K1	4,01
sität	oph jim OH jim F ov ied	15,38		15,85	14,64	15,48	18,29	16,29	15,67	14,61		15,98	77 77	14,04
Viskosität	Sekunden bei 70°F	390,6		402,6	371,8	393,2	464,6	413,8	398,0	371,0		405,8	7 0 2 6	503,4
	Motakriefraktom Op ied egiezak			59,2					58,8	1				
	Непаетгар	96,3		95,04	95,57	94,56			95,55	95,49				
ĮЧ	Reichert- Meißlsche Za	62,0		0,67	0,22	0,43	00,0	00,0	00,00	99'0		0.11		0,7.7
	Idazbot	2,66		7,76	104,8	96,25	94,1	96,66	7,76	99,72		97.41		99,10
Įu	Verseifungszal	171,6		171,4	172,2	173,4	172,8	169,4	167,7	170,4		169.0		174,0
11	Spezifisches Gew: D • 5,51 iəd	0,9148		0,9142	0,9154	0,9163	0,9171	0,9141	0,9146	0,9177		0.9159	201010	0,9165
	Herkunft	Nordwest-	provinzen	2		Pendschab	Bombay		" Bengalien	Bombay		Dandachah	renuschan	Cawnpore
	Varietät	rot		glauca	dichotoma	1	hram	oelh	ĝ	verwandt	mit	Senfsamen	2	r
		Brassica campestris		:	u u	t t	, ,	"	" "	" Eruca sativa			" "	t.

Als Hauptbestandteile des Rüböles werden die Glyzeride der Erukasäure, Stearinsäure und einer Ölsäure betrachtet, die Reimer und Will für Rapinsäure von der Formel  $C_{18}H_{34}O_3$  halten, während Zellner in ihr eine Isomere der Ölsäure von der Formel  $C_{18}H_{34}O_2$  sieht. Hehner und Mitchell haben im Hinblick darauf, daß die Jodzahlen der Erukasäure und Rapinsäure 90,07 bezw. 85,81 betragen, während die Jodzahl der ungesättigten flüssigen Fettsäuren bei etwa 120 liegt, die Annahme der Existenz von höher ungesättigten Fettsäuren und es ist ihnen auch in der Tat gelungen, 3,6% eines Hexabromides vom Schmelzpunkte 179% C darzustellen. Diesen Befund bestätigen Farnsteiner, sowie Walter und Warburton durch die Isolierung eines Leinölsäurehexabromides in einer Menge von 2,4%0 bezw. 3,4%0.

Der Gehalt des Rüböles an Glyzeriden ungesättigter Fettsäuren ist sehr gering. Nach Tolman und Munson enthält es nur 1,02 %. Reimer und Will glaubten Behensäure gefunden zu haben, Ponzio konstatierte jedoch, daß diese Säure nichts anderes darstelle als rohe Arachinsäure, d. h. ein Gemisch von Arachinsäure und Lignocerinsäure, was auch von Archbutt durch mehrere Untersuchungen bestätigt wurde. Der Gehalt des Rüböles an Arachinsäure betrug in einer Probe nach Ponzio 2) 0,4 %, nach Archbutt ging der Gehalt bis 1,43 %. Nachstehende Tabelle bringt die von Archbutt 3) gefundenen Werte.

	Rohe Ara	achinsäure	
Ö1	%	Schmelzpunkt  C	
Roh, einige Jahre alt, aus Rübsen	einmaliges Umk 90 prozentig	69,2 69,0 70,4 69,0 inigung durch cristallisieren aus rem Alkohol	
Im Laboratorium aus Guzeratsaat dargestellt	0,91 1,61 nach der Rei zweimaliges U aus 50 ccm 90 pro 1,43	72,2 71,1 nigung durch mkristallisieren izentigen Alkohols 73,1	

<sup>1)</sup> Zitiert nach Lewkowitsch. Chem. Technol. d. Fette usw.

<sup>2)</sup> Ponzio, Journ. prakt. Chem. 48, 487 (1893).

<sup>3)</sup> Archbutt, Journ. Soc. Chem. Ind. 1898, 1009.

Die beim Stehen des Öles bei gewöhnlicher Temperatur sich abscheidende feste Fettmasse hatte nach den Untersuchungen von Halenke und Möslinger bei einem Schmelzpunkte von 38,5°C die Verseifungszahl 161,76 und die daraus abgeschiedenen Fettsäuren bei einem Schmelzpunkte von 34°C die Verseifungszahl 160,05; daraus folgt, daß die Ausscheidungen aus fast reinem Trierucin bestanden. Nach Reimer und Will bestand aber eine Probe von Stearin hauptsächlich aus Dierucin, das sie durch Auflösen der festen Masse in Äther, Abfiltrieren und Versetzen des Filtrates mit Alkohol in Form farbloser bei 47°C schmelzender Nadeln erhielten.

Der Gehalt des Rüböls an unverseifbaren Bestandteilen (Phytosterin) schwankt nach Allen und Thomson zwischen 0,5 und 1,0%, nach Thomson und Ballantyne zwischen 0,58 bis 0,70%. Ein Öl, das mehr als 1,0% Unverseifbares enthält, muß als verdächtig angesehen werden.

Die minderwertigen Sorten des Rüböles enthalten Schwefelverbindungen, die den unangenehmen Geruch und widerwärtigen kratzenden Geschmack verursachen. Folgende Schwefelmengen sind von Fox und Riddick in einigen Rübölsorten gefunden worden:

Reines braunes Rüböl . . . . . 203 mg pro Liter Mit Schwefelsäure gereinigtes Rüböl 240 " " " Mit Walkerde gereinigtes Rüböl 143 " " "

Bei der Elaidinreaktion liefert Rüböl eine weiche, butterartige, wenig charakteristische Masse.

Die Sauerstoffabsorption in der Livacheschen Probe beträgt:

Läßt man Rüböl stehen, so verdickt es sich und wird ranzig, ohne jedoch zu trocknen. Gripper¹) untersuchte die chemischen und physikalischen Veränderungen in einer Anzahl von alten Rübölen, die in verkorkten Flaschen in vollem Tageslichte gestanden hatten. Die von ihm gefundenen Werte sind in der folgenden Tabelle (Seite 89) zusammengestellt.

Das optische Drehungsvermögen des Rüböles beträgt nach Crossley und Le Sueur in 6 von ihnen untersuchten Proben im 200 mm-Rohr 0 bis — 10'; eine Probe von Brassica napus drehte die Ebene des polarisierten Lichtes um 15' nach links.

Die Rüböle werden mit Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Leindotteröl, Baumwollsamenöl, Hederichöl, Ravisonöl, Trane, sowie Mineralöl und Harzöl verfälscht.

Nach Allen kann zum Nachweis von Verfälschungen das spezifische Gewicht benutzt werden, da das spezifische Gewicht der zur Verfälschung

<sup>1)</sup> Gripper, Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, 342.

										11	Įq	Lösliche Fett-	Viskosität	Unli	sliche	Unlösliche Fettsäuren	uren
	ż.					Spezifisches Gewicht bei 60° F	Fett- säuren %	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Reichert Reißlache-	Hehnerza	nt-	bei 60°F Rüböl bei 60°F == 100	Schmelz-	Molekular- gewicht	Idszbol	Idszlyt9zA
Rüből 8 Jahre	8 J		6	Monate alt	e alt	0,9356	18,35	197,2	68,89	20,3	89,1	3,48	1163	21,1	326,1	72,07	41,73
E	9	t	9	*	8	0,9478	8,19	195,7	70,83	1	90,34	1	750	16,7	320,0		l
£	2	2	20	*	æ	0,9441	7,98	194,3	72,06	16,7	90,17	2,80	282	18,1	320,0	79,06	38,78
ĸ	7	*	10	*	#	0,9414	11,04	188,4	71,52	-	16,68	2,47	515	17,2	320,0	77,28	35,39
2	6	2	-	α		0,9265	6,76	6,081	83,37		92,90	1,63	214	20,0	324,6	86,02	28,72
2	10	2	-	2	£	0,9287	8,38	180,6	90,38		92,67	1,51	245	18,3	314,4	1	1.
2	4	ε	8	r	æ	0,9196	4,22	179,4	94,35	I	94,34	1,12	145	18,1	320,5	98,23	l
£	<b>∞</b> .		<b>C</b> 3	r	Z.	0,9197	5,62	181,7	98,90		94,07	0,95	131	16,1	320,5	103,93	25,71
*	6	2	œ	2	R	0,9156	4,83	176,7	98,64	-	95,04	0,67	115	17,8	329,0	1	I
E.	4	£	0	ĸ	£	0,9142	4,30	178,0	96,98	4,2	95,70	0,67	110	18,3	320,5	***************************************	1
2.	9	£	0	8	£	0,9170	5,74	180,4	101,34	-	00,96	0,78	104	17,2	324,6	324,6 107,12	28,94
*	က	2	0.4	2	*	0,9167	4,32	178,6	100,35	1	95,70	69,0	102	16,1	320,5	104,17	24,45
Rüből frisch	frisc	d.			:	0,9140	2,70	177,8	80,66		95,60	0,39	100	20,9	I		23,11

dienenden Öle stets höher ist, als das des Rüböles (0,9160). Ein Rüböl, dessen spezifisches Gewicht höher ist als 0,9160, muß als verdächtig betrachtet werden. Die Gegenwart von Mineralöl und Harzöl wird durch die Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile nachgewiesen. Da aber oft auch Walratöl zugesetzt wird, um das spezifische Gewicht zu korrigieren, muß das Unverseifbare auf die Gegenwart von Walratalkoholen untersucht werden.

Auch die Bestimmung der Viskosität kann als eine vorzügliche Prüfungsmethode zum Nachweis von fremden Ölen dienen, selbstverständlich nur beim Vergleich des zu prüfenden Öles mit anerkannt reinem Rüböl, dessen Viskosität konstant ist. Da nun reines Rüböl eine größere Viskosität hat, als alle zur Verfälschung benutzten Öle, so kann die Echtheit einer Ölprobe mit Leichtigkeit festgestellt werden.

Wird Rüböl mit Baumwollsamenöl versetzt, so wird der Schmelzpunkt höher sein als bei reinem Rüböl; dagegen wird er niedriger gefunden werden, wenn starktrocknende Öle zugesetzt worden sind.

Rüböl enthält große Mengen von Erucin und seine Verseifungszahl ist infolgedessen niedriger, als die irgend eines andern zur Verfälschung dienenden Öles, sie liegt in der Mehrzahl der Fälle zwischen 172 und 175. Somit kann die Bestimmung der Verseifungszahl entscheiden, ob eine Verfälschung vorliegt. Man muß sich jedoch vorher von der Abwesenheit von unverseifbaren Ölen überzeugen, da Mineralöl und Harzöl auch eine niedrige Verseifungszahl bedingen.

Größere Mengen zugesetzten Leinöles, Hanföles, Mohnöles, Leindotteröles werden leicht an der höheren Verseifungszahl, an der höheren Jodzahl. sowie durch die Thermalproben erkannt.

Die Anwesenheit von Fischölen und Tranen im Rüböl läßt sich durch die Jodzahl des Öles und die seiner flüssigen Fettsäuren, sowie durch die Bestimmung der aus den Fettsäuren erhaltenen Hexabromide nachweisen. Ein sicherer Beweis wird durch die Phytosterinazetatprobe erbracht. Ferner sind die Trane leicht durch ihren eigentümlichen Geruch und Geschmack, sowie durch die Reaktion mit Chlor- und mit Phosphorsäure zu erkennen.

Zum Nachweis von Rüböl in anderen Ölen bedient man sich der Mallhoschen von Negri und Fabris modifizierten Methode (Nachweis des Schwefels im Rüböl). Schwefel ist aber nur in rohem und in dem durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff gewonnenen Rüböl enthalten, während kalt gepreßtes und raffiniertes Rüböl vollständig schwefelfrei ist. Die Gegenwart von Rüböl in einem anderen Öle erkennt man an seinem charakteristischen Geruch, ferner an der Jodzahl des zu prüfenden Öles, der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren und der Verseifungszahl.

Verwendung. Das Rüböl wird hauptsächlich als Brennöl und Schmieröl verwendet, außerdem wird es in großen Mengen zur Schmierseifenfabrikation verwendet; das kalt gepreßte, reine Rüböl wird in Indien als Speiseöl benutzt.

#### Weizenkernöl

Huile de blé. — Wheat oil. — Olio di germi di grano

Vorkommen. Aus den Keimlingen des Weizenkorns, Triticum vulgare, erhält man durch Extraktion 10—18% of eines klaren, gelben Öles von einem charakteristischen, an Weizenmehl erinnernden Geruch. Das Gewicht des Keimes des gewöhnlichen Weizens beträgt etwa 8% des Korngewichtes, folglich enthält das Weizenkorn nur 0,8—1,5% öl.

Das Öl ist in kaltem absolutem Alkohol unlöslich, löst sich aber in 30 Teilen heißen Alkohols. In der Wärme löst es sich im gleichen Volumen Eisessig.

Physikalische und chemische Konstanten des Weizenkernöles

-	rifisches wicht	Er- Starrungs- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Meißl-Zahl	Refraktion im Butterrefrak- tom. bei 25 °C		echungs- xponent	Autor
15	0,9245	0—15	182,81	115,17	_	74,5			De Negri¹)
15	0,9292	_	187,4 bis	115,64		_	20	1,48325	
	bis 0,9374		190,3						Frankforter u.
_	-	<b>—</b>				_	30	1,47936	Harding <sup>2</sup> )
-	<u> </u>		_			_	<b>4</b> 0	1,47447	J
100	0,9068	_	166,5	101,5	2,8	92	_	_	Spaeth 3)*)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Weizenkernöles

Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt ° C	Jodzahl	Autor
29,7	39,5	123,3	De Negri

Zusammensetzung. Ein frisch extrahiertes Weizenkernöl enthielt 5,65% freier, auf Ölsäure berechneter Fettsäuren; nach einem Jahre stieg der Gehalt an freien Fettsäuren in demselben Öle auf 43,86%. Die leichte Ranzidität des Öles wird auf das Vorhandensein eines Fermentes zurückgeführt. Das Öl wird beim Ranzigwerden dunkelbraun.

Die von Frankforter und Harding untersuchte Ölprobe enthielt  $2\,^{\circ}/_{\circ}$  Lecithin und  $2,5\,^{\circ}/_{\circ}$  Phytosterin.

<sup>1)</sup> De Negri, Chem. Ztg. 1898, 976.

<sup>\*)</sup> Frankforter und Harding, Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, 758.

s) Spaeth, The Analyst 21, 234 (1896).

<sup>\*)</sup> Durch Extraktion von Weizenmehl erhalten.

## Paprikaöl

Huile de poivre de Guinée. — Paprica oil. — Olio di paprica

Vorkommen. Die Samen von Capsicum annuum L., Beißbeere, Paprika enthalten etwa  $20\,^{\rm o}/_{\rm o}$  Öl.

Eigenschaften. Die Extraktion des Paprikapulvers mit Äther oder Petroleumäther liefert ein dunkelrotes, dickes Öl von angenehmem Geruche und äußerst scharfem Geschmacke.

Das Öl löst sich leicht in Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, heißem Alkohol und heißem Eisessig, sehr schwer (fast unlöslich) in kaltem Alkohol und Eisessig.

Physikalische und chemische Konstanten des Paprikaöles

	Spezifisches Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt ° C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl
Aus Paprika-					
pulver	0,9138-0,9316		184,64-189,68	112,03-116,24	90,72
Aus Samen.	0,92906	-9	270	84,5	92

	Azetylzahl	Reichert- Meißl- sche Zahl	Mau- mené- probe ° C	bei ° C	Brechungs- exponent	Autor
Aus Paprika-						
pulver	63,95-66,23	5,2	86	15	1,489-1,490	W. Szigetti 1)
Aus Samen.				21	1,47763	R. Meyer <sup>2</sup> )

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Paprikaöles

Schmelz- punkt	Er- starrungs- punkt ° C	Mittleres Mole- kular- gewicht	$oldsymbol{ ext{Jodzahl}}$	Mittleres Molekular- gewicht der festen Fettsäuren	Säurezahl	Autor
22,2		282	113,19 bis 132,43	266		W. Szigetti
30,0	27,0		66		52	R. Meyer

Die Säurezahl einer von Szigetti untersuchten Ölprobe betrug 6,7. Das Paprikaöl besitzt die Eigenschaften eines trocknenden Öles. Es liefert bei der Elaidinprobe eine salbenförmige Masse.

2) R. Meyer, Chem. Ztg. 1903, 958.

<sup>1)</sup> W. Szigetti, Zeitschr. landw. Versuchsw. in Österr. 5, 1208 (1902).

#### Jambaöl

Huile de Jamba. — Jamba Oil. — Olio di jambo

Vorkommen. Dieses Öl wird aus den Samen einer Brassica-Art dargestellt. Es ist dem Rüböl nahe verwandt. Lewkowitsch fand in einer Probe 0,45% unverseifbarer Bestandteile und 1,05% in Petroleumäther unlöslicher Fettsäuren.

# Physikalische und chemische Konstanten des Jambaöles

Spezifisches Gewicht bei 15 ° C	Er- starrungs- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Maumené- probe ° C	Autor
0,9150 bis 0,9158	—10	172,26	95,2 bis 95,6	96,52	51—53	De Negri u. Fabris <sup>1</sup> )
0,9151	_	174,8	102,5	_		Lewkowitsch

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Jambaöles

Erstarrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C	Verseifungs- zahl	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl	Autor
11—16	19—21	173,8—174	,	96,1-96,2	De Negri u. Fabris
		_	305		Lewkowitsch

#### Rettichöl

Huile de raifort. — Radish seed oil. — Olio di ravano

Vorkommen. Das Rettichöl stammt aus den Samen von Raphanus sativus L. und der Varietät Raphanus sativus chinensis oleiferus L., Ölrettich, Gartenrettich.

Eigenschaften. Die Samen enthalten 45—50% eines grünlichgelben, fast geschmacklosen Öles von grünlichgelber Farbe und an Rüböl erinnerndem Geruch, das durch Schlagen, Extraktion oder Auspressen gewonnen wird.

<sup>1)</sup> De Negri und Fabris, Ann. del Labor. chim. delle Gabelle 1891-92, 137.

# Physikalische und chemische Konstanten des Rettichöles

Spezifisches Gewicht	Er- Starrungs- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- MeißlscheZahl	» Maumené- O probe	Refrakto- meteranzeige bei 40 ° C	BrechExpo- nent bei 40°C	Viskosität, Sekunden bei 70° F	Autor
15 0,9175	-10 bis -17									Schädler
15 0,9175	) 	178,05	95,6 bis 95,9			51				De Negri u.Fabris
$\frac{15,5}{15,5}$ 0,9163	- :	173,8	92,85	95,94	0,33		57,5		385,3	Crossley u. Le Sueur
20 0,9142		179,4	112,4					_	_	Wijs

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Rettichöles

Erstarrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt °C	Ver- seifungs- zahl	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl	Autor
13—15	20			97,1	De Negri u. Fabris
		189,5	296	115,3	Wijs

Zusammensetzung. Der Gehalt an freien Fettsäuren, auf Ölsäure berechnet, beträgt nach Crossley und Le Sueur¹) 3,64 %, nach Wijs²) 1,68%. In einem indischen Öl aus Assam fanden Crossley und Le Sueur eine Säurezahl 14,5; dieses Öl soll zu den nichttrocknenden Ölen gehören.

Das Rettichöl besteht aus den Glyzeriden der Stearinsäure, Erukasäure und Ölsäure. De Negri und Fabris<sup>3</sup>) fanden in einer Ölprobe geringe Mengen Schwefel.

Verwendung. Frischgeschlagenes Rettichöl wird als Speiseöl verwendet, es ist ziemlich haltbar; in der Seifenfabrikation liefert es hellgelbe Seifen von ziemlicher Festigkeit; zu Beleuchtungszwecken eignet es sich weniger, da es rußt und schnell verbrennt. In China wird aus dem Ruße des Rettichöles, wie aus dem Sesamöl die schwarze Tusche dargestellt.

<sup>1)</sup> Crossley und Le Sueur, Journ. Soc. Chem. Ind. 17, 992 (1898).
2) Wijs, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 6, 492 (1903).

De Negri und Fabris, Zeitschr. f. anal. Chem. 33, 555 (1894).

#### Wassermelonenöl

Huile de melon d'eau, Huile de citrouille. — Water melon oil. — Olio di citrinolo

Vorkommen. Die Samen von Cucurbita citrullus, Cucumis citrullus, der Wassermelone, Arbuse, enthalten ein dünnflüssiges und hellgelbes Öl. Die Wassermelone wird in ihrer Heimat Ostindien, ferner in Afrika, Südeuropa, Westindien und Nordamerika gepflanzt.

Die Samen bestehen aus 38% Schalen und 62% ölhaltigen Kernen, die nach Wijs¹) 65,8% Öl enthalten; derselbe fand in den ganzen Samen 40,8% Öl; dagegen erhielten S. Wojnarowskaja und S. Naumowa²) nur 24% Öl.

Physikalische und chemische Konstanten des Wassermelonenöles

-	ezifisches wicht bei	Erstarrungs- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Hehner- zahl	Reichert- Zahl	Azetyl- zahl	Maumené- probe ° C	Autor
1	0,9160 0,9250	— — 20	189,7 196	118,0 111,5	96,1	0,4	4,7	50,4	Wijs Wojnarowskaja, Naumowa

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Wassermelonenöles

Erstarrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt °C	Säurezahl	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl	Autor
32 (Titer)	34	197,1	284,1	122,7	Wijs

Das Öl enthielt in einer von Wijs untersuchten Probe  $1,2^{0}/_{0}$  freie, auf Ölsäure berechnete Fettsäuren. Es gehört zu den schwachtrocknenden Ölen. Seine Sauerstoffaufnahme betrug bei der Livacheschen Reaktion  $2,7^{0}/_{0}$ . Es gibt weder die Halphensche noch die Baudouinsche Reaktion.

Verwendung. Das Öl dient als Speiseöl und zur Seifenfabrikation.

#### Melonenöl

Huile de graines de melon. — Melon seed oil. — Olio di mellone

Vorkommen. Dieses Öl wird aus den Samen der Melone, Cucumis melo, gewonnen. Es stellt eine hellgelbe, geruchlose und süßlichschmeckende Flüssigkeit dar.

Wijs, Chem. Rev. d. Harz- u. Fett-Ind. 10, 180 (1903).
 S. Wojnarowskaja und S. Naumowa, Journ. russ. phys. chem. Ges. 34, 695 (1909).

Die Samen der Melone aus Tongo enthalten nach Fendler<sup>1</sup>)  $43.8^{\circ}/_{\circ}$  Öl, während Lidow in den russischen Melonenkernen  $23.98^{\circ}/_{\circ}$  Öl fand.

Physikalische und chemische Konstanten des Melonenöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Azetyl-zahl	Autor
0,9276	5,0	5,5 —	193,0 190,5	101,5 133,3	95,3	1,66	 33,7	Fendler Lidow

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Melonenöles

Erstarrungspunkt <sup>o</sup> C	Schmelzpunkt °C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Autor
36,0	39,0			Fendler
_	_	in der Kälte 192,2 in der Wärme 201,5	128	Lidow 2)

Zusammensetzung. Der Gehalt an freien Fettsäuren, auf Ölsäure berechnet, betrug in dem von Fendler untersuchten Öl 2,42°/<sub>0</sub>, nach Lidow 0,69°/<sub>0</sub>.

Die von Lidow gefundene Azetylzahl deutet darauf hin, daß der Gehalt an Oxyfettsäuren groß ist und daß das ungleiche Verhalten der Fettsäuren beim Verseifen zu der Annahme einer komplizierten Fettsäure führen kann, analog der Polyrizinooleinsäure oder einer Verbindung der Rizinooleinsäure mit anderen organischen Säuren.

# Sojabohnenöl

Huile de Soya. - Soja bean oil. Chinese bean oil. - Olio de soia

Vorkommen. Die Samen von Soja hispida, der chinesischen Ölbohne, Sojabohne, einer in China und Japan einheimischen und im südlichen Asien angebauten Leguminose, die einen pikanten Geschmack haben und zu Speisen verwendet werden, enthalten ein Öl, das ebenfalls zu Speisezwecken dient. Die Samen liefern 18% eines dunkelbraunen Öles, das in Äther leicht löslich ist.

Fendler, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 6, 1025 (1903).
 Lidow, Untersuchung des Öles der Melonenkerne. Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 12, 273 (1905).

Physikalische und chemische Konstanten des Sojabohnenöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Maumené- probe ° C	Autor
0,9270 0,9242 0,9240 0,9264 bis 0,9287	8—15 — — 15,3 bis — 14,6	192,9 192,5 190,6 207,9 bis 212,6	122,2 121,3 124 114,8 bis 137,2	95,5 — 93,6 bis 94,28	61 59 — 102 bis 116	Morawski u. Stingl De Negri u. Fabris Shukow Korentschewski u. Zimmermann <sup>1</sup> )

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Sojabohnenöles

Erstarrungs- punkt ° C	Schmelzpunkt	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Autor
25	28	115,2	_	Morawski u. Stingl
23 - 25	27—29	122,0		De Negri u. Fabris
$24,\!1$				Shukow
16—17,3	20—21			Korentschewski u. Zimmermann
			131	Lane

Zusammensetzung. Der Gehalt an freien, auf Ölsäure berechneten Fettsäuren betrug in der von Morawski und Stingl<sup>2</sup>) mit Ätherextraktion gewonnenen Probe 2,28%, an unverseifbaren Bestandteilen 0,22%.

Die festen Fettsäuren des Sojabohnenöles betragen etwa 11,5% der Gesamtfettsäuren und bestehen hauptsächlich aus Palmitinsäure. Die Menge der flüssigen Fettsäuren, die aus Ölsäure und Linolsäure bestehen, ist nach Lane 80,26%. Die hohe Jodzahl weist aber auf die Anwesenheit ungesättigter Säuren mit mehreren Doppelbindungen hin.

Das Öl gibt eine positive Elaidinreaktion und trocknet langsam beim Stehen an der Luft unter Bildung eines dünnen Häutchens.

### Bohnenöl

# Huile de fève. — Bean oil. — Olio di fava

Vorkommen. Dieses aus den Samen von Vicia faba gewonnene Öl stellt eine grünlichbraune Flüssigkeit dar. Eine von Meyer untersuchte Ölprobe gab eine Säurezahl von 115, entsprechend einem Gehalt an freien, auf Ölsäure berechneten Fettsäuren von 57,50%.

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Korentschewski und Zimmermann, Untersuchung des chinesischen Bohnenfettes. Chem. Ztg. 1905, 777.

<sup>2)</sup> Morawski und Stingl, Zeitschr. f. anal. Chem. 33, 568 (1894). Glikin, Fette und Lipoide. Bd. II.

# Physikalische und chemische Konstanten des Bohnenöles

Spezifisches Gewicht bei 16° C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Autor
0,9570	188	82	86,9	R. Meyer

### Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Bohnenöles

Schmelzpunkt	1	Jodzahl	Refraktometerzahl bei 26° C	Azetylzahl	Autor
31		115	1,47529	115	R. Meyer <sup>1</sup> )

#### Maisöl

Huile de maïs, de papetons. - Maize oil, corn oil. - Olio di mais

Vorkommen. Das Maisöl wird aus den Keimen des Mais, türkischen Weizens. Kukuruz, Zea mais L., einer amerikanischen Getreideart, gewonnen. Das Fett des Mais ist fast ausschließlich in den Keimen enthalten.

Darstellung. Die Keime werden bei der Stärkefabrikation aus dem stärkehaltigen Maiskorn in der Weise gewonnen, indem der Mais zunächst gemalzt, darauf gebrochen und mittels eines Siebes oder einer Sortiermaschine die Stärkekörner von den Keimen getrennt werden. Die auf solche Weise erhaltenen Maiskeime werden der Behandlung in einer hydraulischen Presse unterworfen und liefern im trockenen Zustande etwa 40-50% öl. Das Maiskorn enthält etwa 10% öl.

Eigenschaften. Das frische Maisöl ist hell bis goldgelb gefärbt, klar und dickflüssig und hat einen angenehmen, an frisch gemahlenes Mehl erinnernden Geruch und Geschmack, der von der Gegenwart einer geringen Menge eines flüchtigen Öles herrührt. Das durch Extraktion der Trester von der Spiritusfabrikation dargestellte Öl hat eine rotbraune Farbe.

Maisöl ist in Azeton leicht, in Alkohol und Eisessig schwer löslich. Smith bestimmte seine Löslichkeit in diesen Lösungsmitteln und fand folgende Werte.

Löslichkeit des Maisöles in 100 Volumen								
absoluten	Alkohols	Azeton	Eise	ssig				
bei 16°C bei 63°C		bei 16°C	bei 16°C	bei 63° C				
2	13	24	3	9				

(Physikalische und chemische Konstanten des Maisöles und der Fettsäuren s. Seite 100 und 101.)

<sup>1)</sup> R. Meyer, Chem. Ztg. 1903, 958.

Zusammensetzung. Das aus den Keimen durch Kaltpressen gewonnene Öl enthält nur geringe Mengen freier Fettsäuren; dagegen weisen die nach den älteren Verfahren aus den Gärungsbottichen, sowie die durch Extraktion der Trester von der Spiritusfabrikation dargestellten Öle einen bedeutenden Gehalt an freien Fettsäuren auf. Der Gehalt der freien Fettsäuren des Maisöles beträgt nach Hart<sup>1</sup>) 0,75%, nach Archbutt<sup>2</sup>) 2,4%, nach Vulté und Gibson<sup>3</sup>) 1,14, 1,87 und 10,47% auf Ölsäure bezogen.

Das Maisöl ist charakteristisch durch seinen hohen Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen. Nach Spüller beträgt er 1,35 %, nach Hart 1,55%, nach Hopkins 1,33—1,40%, nach Vulté und Gibson 1,39 bis 1.43%, nach Lewkowitsch 2,32%. Das Unverseifbare wird von Hoppe-Sevler und Hopkins<sup>4</sup>) als aus Lecithin und Cholesterin bestehend betrachtet. Daß kein Cholesterin hier vorliegt, geht aus den Untersuchungen von Gill und Tufts<sup>5</sup>) hervor, die aus Maisöl Kristalle der unverseifbaren Substanz vom Schmelzpunkt 1380 dargestellt haben. Man könnte diese Substanz als Phytosterin ansprechen, wenn nicht ihr Azetat den Schmelzpunkt von 127.1° C hätte und sich schwerer in Alkohol löste. als die aus Olivenöl erhaltene Substanz. Gill und Tufts kamen zu dem Schluß, daß der im unverseifbaren Teile des Maisöles enthaltene Alkohol mit dem von Burian auch im Weizen und Roggen gefundenen Sitosterin identisch ist.

Der Lecithingehalt des Maisöles beträgt in einer Ölprobe nach Vulté und Gibson 1,11% und nach Hopkins 1,49%.

Das Maisöl besteht aus den Glyzeriden der Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure und Hypogäasäure, Ölsäure und Linolsäure. Fettsäuren bestehen nach Vultés und Gibsons Angabe aus 27,74% fester Fettsäuren und 72,26% flüssiger Fettsäuren. Da aber die Fettsäuren des Maisöles nach Hopkins 4,55% gesättigte Fettsäuren und nach Tolman und Munson 7,44% feste Fettsäuren enthalten, so müßte der Befund von Vulté und Gibson als nicht einwandsfrei betrachtet werden. Auch Stearinsäure konnte im Maisöl von Hehner und Mitchell nicht nachgewiesen werden. Die Gegenwart von Linolsäure ist durch die Darstellung der Tetrabromstearinsäure aus den flüssigen Fettsäuren bewiesen. Das Maisöl enthält nach Vulté und Gibson folgende lösliche Fettsäuren: Ameisensäure, Essigsäure, Kapronsäure, Kaprylsäure und Kaprinsäure.

Versetzt man Maisöl mit Schwefelsäure, so tritt eine sehr charakteristische, dunkelgrüne, einige Minuten bleibende Färbung ein. Versetzt man aber eine Lösung von Maisöl in Schwefelkohlenstotf mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so tritt nach 24 Stunden langem

Hart, Chem. Ztg. 1893 1522.
 Archbutt, Journ. Soc. Chem. Ind. 18, 346 (1999).

<sup>8)</sup> Vulté und Gibson, Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 453 (1900); 23, 1 (1901).

<sup>4)</sup> Hopkins, Journ. Amer. Chem. Soc. 20, 948 (1898). 6) Gill und Tufts, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 251 (1903).

Physikalische und chemische

Spez	ifisches Gewicht bei	Erstarrungs- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzabl	Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche Zahl
15	0,9215					
15	0,9245-0,9262	36		121,5—123,1		
15	0,9215		188,1 bis	119,4—119,9	94,7	0,33
	-,		189,2	, ,	ĺ	,
15	0,9215-0,9220	-10  bis  -15		111,2—112,6		
15	0,9239			117	95,7	
15,5	0.9213-0.0215		191,78 bis		88,21 bis	4,2 bis
10,0	0,0210 0,0210	1	192,65	119,74	92,78	9,9 ?
100	0.8711-0,8756					
15,5	0,9243		189,7	122,7		
15,0	0,9244	-10  bis - 20	193,4	122,9	_	2,5
15,5	•		192,6	122,0	92,2 bis	4,2-4,3
10,0	0,0210 0,0200		132,0		92,8	1,2 1,0
100	0,8711-0,8756		_		52,0	_
15,5	0,9274	Ausscheidung von	191,9	121—130,8		
15,5	0,5214	Stearin beim Stehen	191,9	121-130,0		
15	0,9215	— 10		A STATE OF THE STA		
19	0,9215	- 10	100 0 big	100 2 100 55		
_			198,8 bis	122,3—122,55		
			203,0	116,3		_
_	-		_	122,0	! —	_
	<u> </u>	_	:	122,2—128,02		_
					_	_
	_		_	_	-	_
	_		<u> </u>	-	_	_
		_	_	_	_	_

# Physikalische und chemische Konstanten

Spez	zifisches Gewicht bei	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt ° C	Verseifungszahl
100	0,8529	 14—16	 18—20	200,01
_	_	13-14	16—18	_
_		19 (Titertest)	20	
		<del>-</del>	21,6	
_			17—23	198,4
_			_	
-	Company of the Compan	<del>-</del>	_ 3	

Konstanten des Maisöles

	Therma	lproben		tometer- ge im	Brechungs-	
Azetyl- zahl	Maumené- probe ° C	probe probe meter bei meter bei		Autor		
	<u></u> 56	=	<u></u>	_ 		Bornemann Hopkins Spüller
_ 11,22 bis	86 — —	<u>-</u> -		<u>-</u>	=	De Negri u. Fabris Hart Vulté und Gibson
11,49 — — — —	81,6 89 —	=======================================	_ _ _	_ _ _		Archbutt Smith Winfield
_	_	_	_		_	Lewkowitsch
_	81—82	_	71,5	- +22	_	Schädler Dulière
  	- - 79			=		Smetham Wallenstein Williams Jean Hehner u. Mitchell
	_	_	bei 15°C 77,5	_	1,4768	Tolman u. Munson

# der Fettsäuren des Maisöles

Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Jodzahl der festen Fettsäuren	Autor
120,98	135,97	54,23	Vulté u. Gibson
113—115			De Negri u. Fabris
	·		Dulière
-			Lewkowitsch
*			Jean
			Tolman u. Munson
126,4	· · · ·	_	Hopkins
125,0	_		Spüller
<u>—</u> ′	140,7		Wallenstein u. Fink
	142,2-143,7	<del>-</del>	Tortelli u. Ruggeri

Stehen eine Violettfärbung ein, die wahrscheinlich durch die unverseifbaren Bestandteile hervorgerufen wird.

Bei der Elaidinprobe gibt Maisöl eine schmalzartige oder teigige Masse. Es gehört zu den halbtrocknenden Ölen, wie aus seiner Jodzahl auch hervorgeht. Eine dünne Schicht Maisöl trocknet auf einer Glasplatte bei 50°C in 18 Stunden ein (Archbutt). Es gewinnt weder durch Kochen, noch durch Zusatz von Sikkativen die ausgesprochene Trockenfähigkeit. Wird aber ein Luftstrom durch das auf 150°C erhitzte und mit Manganborat versetzte Öl hindurchgeleitet, so nimmt die Trockenfähigkeit zu und eine dünne auf Blei aufgestrichene Schicht trocknet in 10—20 Stunden zu einer zähen Masse (Lewkowitsch).

-Die Viskosität des Maisöles wurde von Vulté und Gibson für 2 Ölproben bei  $20\,^{\circ}$  C in Redwoods Viskosimeter, auf Wasser von  $20\,^{\circ}$  C

bezogen zu 9,79 resp. 10,7 gefunden.

Verwendung. Das raffinierte Maisöl wird zu Speisezwecken, sowie in der Fabrikation von Margarine und Kunstschmalz verwendet. Es eignet sich vorzüglich zur Beleuchtung, es erzeugt ein lebhaftes, weißes Licht und entwickelt beim Verbrennen einen ziemlich hohen Hitzegrad. Außerdem findet es auch mit Vorteil in der Seifenfabrikation für Schmierund Kernseifen, Spinn- und Maschinenöl ausgedehnte Verwendung. Es dient auch zum Verfälschen von Schweineschmalz, Baumwollsamenöl und Leinöl, dessen Trockenfähigkeit vermindert wird.

## Baumwollsamenöl, Kottonöl

Huile de coton. - Cotton seed oil. - Olio di cotone

Vorkommen. Das Baumwollsamenöl, Baumwollsaatöl wird aus den Samen der verschiedenen Spezies der Baumwollstaude, Gossypium L., gewonnen, unter denen man hauptsächlich folgende unterscheidet.

 Gossypium herbaceum L., die in Nordamerika, Ägypten und Südeuropa kultivierte krautartige Baumwolle.

2. Gossypium arboreum L., die in Ostindien kultivierte baumartige Baumwolle.

- 3. Gossypium barbadense L., die in Westindien angebaute Westindische Baumwolle.
- Gossypium religiosum L., die in Ostindien und in China am häufigsten angebaute gelbe Baumwolle oder Nanking-Baumwolle.

Darstellung. Zur Gewinnung des Öles werden die Samen von der sie bedeckenden Baumwolle mittels einer Egreniermaschine befreit. Bei ägyptischer Saat läßt sich die Wolle leicht entfernen und die Saat kann zerkleinert und gepreßt werden, ohne daß man die Samen zu entschälen braucht. Dagegen läßt sich die Baumwolle bei der amerikanischen und besonders bei der ostindischen Saat nicht vollständig entfernen, was zu einer Beeinträchtigung der Ausbeute führt, da die wolligen Haare

Öl aufsaugen; derartige Samen werden mittels Maschinen von den Schalen befreit, wobei das berücksichtigt werden muß, daß frische Samen zum Entschälen ungeeignet sind, da die Feuchtigkeit die Entfernung der Baumwollflockenreste vom Kern erschwert.

Das in der einen oder anderen Weise vorbereitete Material wird entweder einer Auspressung in der Kälte oder in der Wärme, oder einer Extraktion unterworfen. Das in Amerika übliche Verfahren besteht darin, daß man die von der Baumwolle befreiten Samen entschält, die Kerne zerkleinert, in einem Heizapparat kocht, in Kuchen formt und mit der hydraulischen Presse behandelt. In England werden die ganzen Samen, Schale und Kerne zusammen, zerkleinert und in derselben Weise behandelt.

Die entschälten ägyptischen Samen enthalten etwa  $24\,^{\circ}/_{\circ}$  Öl, die amerikanischen  $20,58\,^{\circ}/_{\circ}$ . D. Tschernewski fand in ägyptischen und amerikanischen Samen etwa  $23\,^{\circ}/_{\circ}$  und in bucharischen (indischen)  $17\,^{\circ}/_{\circ}$  Öl.

Eigenschaften. Man unterscheidet verschiedene Qualitäten des Baumwollsamenöles.

Das rohe Kottonöl ist eine dicke, bräunlich trübe, oft auch schwarze Flüssigkeit, die in dünnen Schichten mehr oder weniger dunkelgelb erscheint. Das indische Öl ist dunkelbraun, das ägyptische hellrot. Das Öl enthält etwa 1% eines Farbstoffes, 3/4% Eiweißstoffe und harzige Bestandteile. Außerdem findet man darin Samenmehl, Schleim, teerige Masse suspendiert. Beim Stehen scheidet indisches Öl etwa 9—13% schlammige Substanz von rötlicher Farbe ab, ägyptisches nicht mehr als 4% eines harten schwarzen Bodensatzes.

Die Raffination führt man in der Weise aus, daß man das rohe braune Öl zuerst mit kochendem Wasser und Wasserdampf in Ölraffinier-kesseln behandelt, und die Mischung zum Absetzen stehen läßt, um die suspendierten Schleimsubstanzen und Eiweißstoffe zu entfernen. Hierauf wird das Öl mit verdünnter Kalilauge tüchtig durchgerührt und wieder bei 50—56° C stehen gelassen, wobei sich die Mischung in drei verschiedene Schichten trennt. Die oberste Schicht enthält das reine raffinierte Öl, die mittlere das verseifte Fett und in der unteren schwarzen Schicht befindet sich der aus den Harzdrüsen der Samen stammende Farbstoff des Öles in Form dunkler, brauner, fast schwarzer Flocken. Das gelbe Öl wird abgezogen, in Filterpressen von den suspendierten Bestandteilen abfiltriert und dann mit 2—10°/0 Wasser oder mit Salzwasser von 10° Bé gewaschen, um die letzten Reste von Seife zu entfernen.

Das gereinigte, strohgelbe, klare neutrale Öl von angenehmem Geruch und Geschmack und frei von Wasser und Bodensatz wird zu Speisezwecken verwendet. Es ist auf dem Markte unter den Namen "Tafelöl", "Salatöl", "süßes Nußöl", "Butteröl" usw. bekannt. Die Handelsmarken "Winteröl und Sommeröl" unterscheiden sich dadurch, daß aus dem Winteröl die Hauptmenge des Stearins durch Abkühlen entfernt worden ist, so daß das Öl selbst im Winter flüssig bleibt.

A. Pflanzenöle und Pflanzenfette

# Physikalische und chemische Konstanten

Spe bei	ezifisches Gewicht	Erstarrungs- punkt	Schmelz- punkt	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Mittleres Molekular- gewicht
99	0,8467	32	35,2		_	_
$\frac{100}{100}$	0,8816				-	_
$\frac{15,5}{4}$	0,92055-0,9219		-			
4	0,904970,90612		1			
~±	0,89861-0,89972					
$\frac{100}{4}$	0,86542-0,86774	. *			1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	
	_	35,5	38,3		203,9	275
		30,5	35		· —	
		35	38		_	_
		39—40 Titertest	42-43			
-	_	32,2-32,7	)	TA		
;	_	33,3-34,1	:			1
	-	33,0—33,3 34,4—35,2		į	***	
		34,4-35,2 $33,3-35,0$				
		35,6—37,6				
- ;		28,1—28,5				
	_	36	38,5		208	
-		32-35	35-40		201,6	_
	_		34 - 35	)		
-			35 - 37	} _	_ 1	_
-		_	37—38			
	!			194,3-200,9	203,1—204,5	275
				_	_	289
-		_		_		280
-	_	_		4		
			—	_		_
-				_	_	
-			_			_
			-	_ [1]		_
			_	- !!	- 5	_

II. Halbtrocknende Öle

der Fettsäuren des Baumwollsamenöles

Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Azetylzahl	Butter- refrakto- meteranz. bei 48° C	Bre- chungs- exponent bei 60°C	Autor
					Allen
_	_			_	Archbutt
_			_		Crampton
_ _ _	- - - -	_ _ _			Valenta v. Hübl Bach Bensemann
-	149,2		_		Lewkowitsch
— 112—115	_	_			Dietrich Thörner
112,8—113	_	-	_		De Negri u. Fabris
115,7 — 110,9—111,4 — — — — —	136 147,3—147,5 146,8—148,2 147,8 148,9—151,7	-	——————————————————————————————————————		Tortelli u. Pergami Williams Benedikt u. Ulzer Morawski u. Demsk Muter u. Koningk Wallenstein u. Finc
	147,3 141,9—144,5		53,7	_	Bömer "

Das Baumwollstearin, Kottonstearin, Kottonölmargarin, vegetabilische Margarine (Margarine de coton, Cotton seed stearine) wird als Nebenprodukt durch Abkühlen und Abpressen des festen Anteiles des Baumwollsamenöles bei der Darstellung des Winteröles aus dem Sommeröle gewonnen. Es ist ein hellgelbes Fett von butterartiger Konsistenz, das hauptsächlich als Speisefett, als Zusatz zu Schweineschmalz und in großem Maßstabe bei der Herstellung von Kunstspeisefett und Margarine verwendet wird.

Aus dem bei der Raffination des Baumwollsamenöles zurückbleibenden schwarzen Rückstande wird durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure, Destillation und Abpressen ein Baumwollstearin erhalten. Dieses Stearin darf mit dem aus Sommeröl hergestellten nicht verwechselt werden.

Physikalische und chemische Konstanten des Baumwollstearins

	zifisches ewicht	Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	o Maumené. O probe	Autor
15 15	0,9230 0,91884	_			_	_		Schädler
40 100	0,90313	-				_		Crampton
	0,86463 0,9115 bis 0,912	,	32,2			95,5		Muter
100	0,867		30-31	194,6	93,6	96,3	48	Hart
	_	16—22	26—29	_	88,7		_	De Negri u. Fabris
-		16 bis 16,05	_	194,8 bis 195,1	92,7 bis 92,8	_		Lewkowitsch
_	_	31-32,5	40		89,8			Allen
			39					Mayer
-					99,2 bis	_	-	Schweitzeru.
a constant and a second	_		_		103,8 88,3 bis 95,0			Lungwitz Wijs

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Baumwollstearins

Titertest ° C	Schmelzpunkt  C	Jodzahl	Autor
	27—30	94,3	De Negri u. Fabris
34,935,1	—		Lewkowitsch

Zusammensetzung. Das Baumwollsamenöl enthält nach Salkowski 0,29 % freie auf Ölsäure berechnete Fettsäuren; nach Nördlinger enthielt ein Speiseöl 0,15 % und zwei gepreßte Öle 0,42 % und 0,50 %.

Das Baumwollsamenöl besteht hauptsächlich aus den Glyzeriden der Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure und wenig Linolensäure. Fahrion fand, daß die Fettsäuren des Kottonöles 22—26% gesättigte Fettsäuren enthalten. Nach Twitchell, Farnsteiner, Tolman und Munson schwanken die Prozentzahlen der festen Fettsäuren zwischen 22,3—32,6. Diese bedeutenden Differenzen lassen sich durch die schwankenden Mengen des in dem Baumwollsamenöl zurückgebliebenen Stearins erklären. Die flüssigen Fettsäuren bestehen nur aus Ölsäure und Linolsäure, Linolensäure ist nicht vorhanden, da es nicht gelungen ist, aus Baumwollsamenöl Linolensäurehexabromid zu isolieren. Die Menge der Linolsäure beträgt nach Farnsteiner 23,90%, nach Lewkowitsch 21%. Dagegen fand Fahrion etwa 73% ungesättigte Fettsäuren, von denen etwa 26,5% auf Ölsäure und ca. 46,5% auf Linolsäure entfallen.

Die Menge der unverseifbaren Bestandteile schwankt nach Allen und Thomson zwischen 0,73 und 1,64%, die hauptsächlich aus Phytosterin und geringen Mengen nicht kristallisierbarer Farbstoffe sowie Schwefel bestehen, wie Fischer und Peyeau angeben. Das Baumwollsamenöl soll noch ferner einen aldehydartigen unverseifbaren Körper in Form eines gelben, nach einiger Zeit zu Nadeln erstarrenden Öles enthalten. Dieses ist in Alkohol leicht löslich, reduziert Silbernitratlösung.

Auf die Gegenwart eines mit Wasserdämpfen flüchtigen, öligen, widrig riechenden, schwefelhaltigen Körpers im Baumwollsamenöl hat Dupont hingewiesen. Geringe Mengen schwefelhaltiger Verbindungen isolierten Charabot und March. Dagegen stellt Raikow das Vorkommen von Schwefelverbindungen im Baumwollsamenöl in Abrede, da ihm nie gelungen war, in den Verbrennungsprodukten des Öles Schwefelsäure nachzuweisen. Raikow isolierte aus dem Baumwollsamenöl einen chlorhaltigen, in Wasser und Alkohol unlöslichen Körper, der die Rotfärbung beim Versetzen des Öles mit Phlorogluzin-Vanillingemisch bedingt.

Das Baumwollsamenöl gehört zu den halbtrocknenden Ölen. Es absorbiert in der Livacheschen Probe in 24 Stunden 5,9% Sauerstoff. Ein auffallendes Verhalten zeigen die Fettsäuren des Kottonöles in der Livacheschen Probe, indem sie nur 0,8% Sauerstoff absorbieren, im Vergleich mit 5,9% für das Öl, aus dem sie dargestellt werden. Diese Fettsäuren verhalten sich somit den aus nichttrocknenden Ölen dargestellten gleich. Dies liegt wahrscheinlich an der Konsistenz resp. an dem sehr hohen Schmelz- und Erstarrungspunkt der Fettsäuren, wodurch sich das Baumwollsamenöl von allen anderen Ölen unterscheidet.

Bei der Elaïdinreaktion liefert das Öl eine gelbe dickflüssige oder butterartige Masse.

Baumwollsamenöl wird in großen Mengen als Speiseöl, in der Fabrikation der Margarine, sowie zur Verfälschung von Olivenöl, Schweineschmalz und anderen Speiseölen und Speisefetten verwandt. Zur Identifizierung des Baumwollsamenöles und zu seinem Nachweis in anderen Ölen und Fetten ist eine ganze Reihe von Reaktionen in Vorschlag gebracht worden, über deren Wert die Meinungen weit auseinandergehen. Am gebräuchlichsten sind die Salpetersäurereaktion, die Halphensche, Becchische und Milliausche Reaktion.

Die Salpetersäurereaktion wird nach Lewkowitsch in der Weise ausgeführt, daß man die zu untersuchende Probe mit dem gleichen Volumen Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,375 durchschüttelt; es tritt in kottonölhaltigen Gemischen eine kaffeebraune Färbung sofort oder beim Stehen bis zu 24 Stunden ein, während andere Öle, wie Olivenöl, Rüböl usw. nur eine gelbliche Färbung zeigen. Man kann auf diese Weise Verfälschungen von 10—20 % Baumwollsamenöl zu Olivenöl nachweisen, man darf jedoch nicht außer acht lassen, wie Lewkowitsch beobachtete, daß manche amerikanische Baumwollsamenöle die Salpetersäurereaktion so schwach zeigen, daß ein Zusatz von 10 % zu Olivenöl nicht mehr durch die charakteristische kaffeebraune Färbung zu konstatieren ist.

Allen schüttelt die Ölprobe mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 eine halbe Minute und läßt fünf Minuten stehen. Holde benutzte Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,41, konnte aber Zusätze unter 20% nicht nachweisen.

Die Halphensche Reaktion gehört zu den zuverlässigsten und empfindlichsten Reaktionen, die in einem Fettgemisch einen Zusatz von 5  $^{\rm o}_{\rm io}$  und weniger Baumwollsamenöl nachzuweisen gestattet. Soltsien und Wauters behaupten sogar, daß man bei einer gewissen Übung, selbstverständlich erst nach 3—4stündiger Kochdauer, noch 0,25  $^{\rm o}/_{\rm o}$  Baumwollsamenöl in Mischungen an der charakteristischen Färbung erkennen kann.

3 ccm des zu prüfenden Öles, in 3 ccm Amylalkohol im Reagenzrohr gelöst, werden mit 3 ccm des 1 ° c Schwefelblumen enthaltenden Schwefelkohlenstoffs versetzt, das Reagenzrohr in das siedende Wasser gestellt und darin stehen gelassen. Nachdem der Schwefelkohlenstoff verdampft ist, tritt in etwa 5—10 Minuten in Gegenwart von Baumwollsamenöl eine tiefrote Färbung ein. Bei geringen Mengen Baumwollsamenöl läßt man das Reagenzrohr im Wasserbade 20—30 Minuten stehen.

Soltsien bringt 5 g Öl oder geschmolzenes Fett, 1 ccm 1% Schwefel enthaltenden Schwefelkohlenstoff und 3 ccm Amylalkohol in ein 20 mm weites Reagenzrohr, das mit einem Luftkühler verbunden ist, hängt dieses in einen zur Hälfte mit Wasser gefüllten Erlenmeyerkolben und erhitzt auf dem Wasserbade, wobei der Inhalt des Röhrchens dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt werden muß. Die Reaktion beginnt nach 5 Minuten und ist nach 15 Minuten zu Ende. Bei Gegenwart von geringen Mengen Baumwollsamenöl tritt die Reaktion später ein.

Die Entstehung der Salpetersäurereaktion und der Halphenschen Reaktion wird nach Soltsiens<sup>1</sup>) Ansicht durch einen und denselben Körper bedingt, denn entfernt man in der Probe die Salpetersäure nach der Reaktion, so tritt keine Halphensche Reaktion mehr ein und umgekehrt, nach Entfernung des Amylalkohols wirkt die Salpetersäure nicht niehr. Die Natur dieses Körpers ist bisher nicht aufgeklärt worden, die Vermutungen, die von verschiedenen Autoren ausgesprochen sind, sind bis jetzt unbegründet geblieben. Man nahm an, daß dieser Körper eine ungesättigte Säure ist, die nach Kühn und Bengen2) entweder einen Äthylenabkömmling mit normaler Kohlenstoffkette oder ein Äthylenderivat darstellt. Ferner will Raikow3), den Eintritt der Reaktion durch die Bildung von Thioaldehyden und Ketonen erklären, was jedoch Halphen4) in Abrede stellt.

Diese Substanz hat übrigens die Eigenschaft, in das Körperfett des Schweines und des Rindes beim Füttern mit Baumwollsamenkuchen überzugehen, in dem sie in geringer Menge vorhanden ist, und man erhält auf solche Weise die Salpetersäurereaktion, die Halphensche und die Becchische in Fetten, die von Baumwollsamenöl absolut frei sind.

Beim Erhitzen von Baumwollsamenöl kurze Zeit auf 250° C oder bei längerem Erhitzen auf 200° C tritt eine Zerstörung der sogenannten chromogenen Substanz resp. eine bedeutende Abschwächung der Reaktion ein. Im Gegensatz zu diesen Angaben konnte Oilar bei einstündigem Erhitzen des Baumwollsamenöles auf 140—150° C in einer eisernen Pfanne die chromogene Substanz zerstören. Auch Utz ist es gelungen, durch mehrere Stunden fortgesetztes Erhitzen auf 170-180° C die Reaktionsfähigkeit des Öles vollständig zu zerstören. Das in dieser Weise behandelte Baumwollsamenöl verhält sich dem Halphenschen Reagens gegenüber indifferent und ein negativer Ausfall der Reaktion läßt noch nicht auf die Abwesenheit von Baumwollsamenöl schließen.

Außer Baumwollsamenöl gibt die Halphensche Reaktion auch Kapoköl und Baobaböl. Um in Fettgemischen das Baumwollsamenöl von diesen Ölen zu unterscheiden, empfiehlt Milliau die Becchische Silbernitratprobe.

Zur Ausführung dieser Reaktion sind nach den Vorschriften der italienischen Kommission folgende Lösungen erforderlich:

- 1. 1,00 g Silbernitrat in 200 ccm 98 prozentigem Alkohol gelöst und mit 40 ccm Äther und 0,1 g Salpetersäure versetzt.
- 2. 15 ccm Kolzaöl werden in 100 ccm Amylalkohol gelöst.

Die Reaktion wird in der Weise ausgeführt, daß man 10 ccm der Ölprobe in einem Reagenzrohr mit 1 ccm der Silbernitratlösung versetzt, darauf 10 ccm Kolzalösung hinzufügt und gut durchschüttelt. Das Gemisch teilt man in zwei gleiche Teile und erhitzt den einen Teil eine

<sup>1)</sup> Soltsien, Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, 306.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Kühn und Bengen, Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, 145 (1906).
<sup>8</sup>) Raikow, Chem. Ztg. 1902.

<sup>4)</sup> Halphen, Bull. Soc. Chim. (3) 33, 108 (1905).

Viertelstunde lang in kochendem Wasser. Man vergleicht nun die beiden Teile, die Kontrollprobe und die erhitzte Probe, wobei die Gegenwart von Baumwollsamenöl sich in der erhitzten Probe durch eine rötlichbraune Färbung verrät. De Negri und Fabris legen besonderen Wert auf die Reinheit des Alkohols. Dieser muß nach Papasogli in der Weise gereinigt werden, daß ein Viertel seines Volumens durch Destillation entfernt, die Hauptmenge einige Male über Pottasche destilliert wird. Das Kolzaöl muß ein kaltgepreßtes Öl von ganz schwacher Färbung und im Heißwassertrichter filtriert sein. Das zu prüfende Rüböl soll von der ersten Pressung stammen, ganz leicht gefärbt und durch ein doppeltes Filter im Heißwasserofen filtriert sein.

Peruzzi, Bidolfi, Roster, Wiley, Raikow und Tscherweiniwanow haben die Becchische Methode bei mehr als 200 Proben von Baumwollsamenöl geprüft und gefunden, daß die Methode absolut zuverlässig ist, daß keines von diesen Ölen die braune Färbung gab. Nach Holde soll aber diese Reaktion viel zu unzuverlässig sein, um sie empfehlen zu können. De Negri und Fabris erhielten nach dieser Methode gute Resultate in einem mit Baumwollsamenöl verfälschten Olivenöl, wenn der Gehalt des ersteren mehr als 10% ausmachte.

Da auch reines Schweinefett nach Wesson eine leichte Färbung mit Silbernitrat gibt und da ferner Tortelli und Ruggeri¹), sowie Wolfbauer die Beobachtung machten, daß auch Olivenöl die Becchische Reaktion zeigt, wenn auch erst später als nach ¹/₄stündigem Erhitzen, so darf man selbst beim Auftreten der braunen Färbung nicht auf eine Verfälschung mit Baumwollsamenöl schließen. Es sei noch bemerkt, daß die Olivenöle die Eigenschaft braun zu werden einbüßen, wenn sie früher heiß filtriert oder einige Stunden auf 100 °C erhitzt worden waren, während auf 100 °C erhitztes und heiß filtriertes Baumwollsamenöl die Reaktionsfähigkeit nicht verliert.

Milliau<sup>2</sup>) machte den Vorschlag, bei der Becchischen Reaktion die freien Fettsäuren statt des Öles mit Silbernitrat zu prüfen. Milliau löst 5 ccm der Fettsäuren in 15 ccm 95 prozentigem Alkohol und erhitzt auf dem Wasserbade auf 90 °C, setzt dann 2 ccm einer 30 prozentigen Silbernitratlösung hinzu und erhitzt weiter, bis ein Drittel des Alkohols verdampft ist, wobei in Gegenwart von nur 1 % Baumwollsamenöl eine charakteristische braune Färbung vom reduzierten Silber eintritt. Nach Hehner und Lewkowitsch bietet diese Modifikation nicht den Vorteil, den Wiley, Wolfbauer und andere ihr einräumen. Ölproben, die nach der Becchischen Reaktion die Gegenwart von Baumwollsamenöl zeigten, gaben nach der Milliauschen Modifikation keine Färbung. Nach Wesson versagt diese Modifikation, wenn die silberreduzierende Substanz durch Erhitzen des Baumwollsamenöles oder seiner Fettsäuren auf 240 °C, nach Holde und Pelgry auf 250 °C, zerstört oder oxydiert wird.

<sup>1)</sup> Tortelli und Ruggeri, Annali del Labor. Centr. delle Gabelle 1900.
2) Millian, Compt. rend. 106, 550 (1886).

Tortelli und Ruggeri gaben ein Verfahren an, nach dem nur die flüssigen Fettsäuren für die Reaktion verwendet werden.

Man verseift das zu prüfende Öl, neutralisiert die Seifenlösung mit Essigsäure und fällt mit Bleiazetat. Hierauf schüttelt man die Bleiseifen mit Äther, behandelt die filtrierte ätherische Bleiseifenlösung der flüssigen Fettsäuren im Scheidetrichter mit verdünnter Salzsäure, um das Blei zu entfernen, filtriert und destilliert den Äther ab. Von den so erhaltenen flüssigen Fettsäuren löst man 5 ccm in 10 ccm 90 prozentigen Alkohols und versetzt mit 1 ccm einer 5 prozentigen Silbernitratlösung. Beim Erwärmen der Mischung bis 70—80°C auf dem Wasserbade scheidet sich bei Gegenwart von Baumwollsamenöl nach einiger Zeit ein schwarzer Niederschlag aus. Auch 10°/o auf 250°C erhitztes (10—20 Minuten) Baumwollsamenöl konnten im Olivenöl nachgewiesen werden, nachdem die flüssigen Fettsäuren einige Stunden im Wasserbade gestanden haben.

Wird Baumwollsamenöl mit Bleiessig geschüttelt und 12—24 Stunden stehen gelassen, so tritt eine rötliche, der Myrrhentinktur ähnliche Färbung ein.

Die Reaktion wird nach Labich in der Weise ausgeführt, daß man 25 ccm geschmolzenes Fettgemisch in 25 ccm einer auf 35°C erwärmten Bleizuckerlösung (500 g Bleizucker in 1000 g Wasser und 5 ccm Ammoniak von 22°Bé) bringt und bis zur Bildung einer homogenen Emulsion umrührt, wobei sich die Mischung bei Gegenwart von Baumwollsamenöl orangerot färbt. 5% Baumwollsamenöl lassen sich nach Deiß¹) nachweisen, wenn man 10 ccm Öl, in 10 ccm Äther gelöst, mit 5 ccm einer konzentrierten Bleiessiglösung versetzt und nach Zusatz von 5 ccm Ammoniak durchschüttelt.

## Kapoköl

Huile de capock. — Kapok oil. — Olio di kapok

Vorkommen. Die Samen von Eriodendron anfractuosum W., Bombax pentandrum L., einem in Holländisch-Ostindien, Westindien und Südamerika weit verbreiteten Baume, dem Kapokbaum, gemeinem Wollbaum, liefern beim Auspressen ein grünlichgelbes Öl. Der Kapokbaum gehört der Familie der Malvaceen an und ist der Baumwollstaude nahe verwandt; die die Frucht umhüllenden Pflanzenhaare (Kapok) sind der Baumwolle ähnlich, obwohl sie nicht die Länge und Widerstandskraft, sowie Farbe der Baumwolle haben.

Darstellung. Die erbsengroßen Samen werden zwischen Walzen zerdrückt und die Kerne durch Absieben in einem Luftstrom von der Hülse getrennt. Die Samen liefern beim Auspressen 17,8 % Öl, während man durch Extraktion mit Äther etwa 25 % erhält.

<sup>1)</sup> Deiß, Chem. Ztg. Rep. 1888, 191.

Eigenschaften. Das Kapoköl ist grünlichgelb, ziemlich dickflüssig, von einem schwachen, angenehmen Geruch und Geschmack. Bei längerem Stehen scheidet es einen festen Anteil ab. Es ist dem Baumwollsamenül auch äußerlich ähnlich.

Physikalische und chemische Konstanten des Kapoköles

Spezifisches Gewicht bei	• Erstarrungs- O punkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichertzahl	• Maumené- O probe	Butter- refraktometer the bei 40 ° C	Oleorefrakto-	Autor
15 0,9237		196.5	75,5	95.4	3,3	i —	_		Philippe
15 0,9300			79,0		_	-	_	68	Waschata
15 0,9200	:		129,2		-	_	_	<u> </u>	G. H. <sup>1</sup> )
18 0,9199			116,0	94,9	_	95		_	Henriques <sup>2</sup> )
100 0,8613	29,6				-	_	51,3	-	Durand und Baud³)
	4					:	;	4	•

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Kapoköles

Spezi- fisches Gewicht bei 18°C	Er- starrungs- punkt	Schmelz- punkt	Ver- seifungs- zahl	Mittleres Mole- kular- gewicht	Jodzahl	Azetyl- zahl	Autor
0,9162	23—24 31,5	29 35,5 bis	191 204,8	293 274	108	<del></del> 86	Henriques Philippe
	32,0	36,0	-				Durand und Baud
	22,0	27,5	190	295	122,5	-	G. H.
	34,0	38,0	202	277	77	_	Schindler u. Waschata

Zusammensetzung. Der Gehalt des Kapoköles an freien Fettsäuren als Ölsäure berechnet betrug in einer von Schindler und Waschata untersuchten Probe 21,2% und nach Philippe 5,42%.

Das Kapoköl besteht aus den Glyzeriden der Palmitinsäure, Ölsäure und einer noch nicht näher untersuchten flüssigen Fettsäure. Die Gesamtfettsäuren bestehen nach Philippe aus etwa 30°/0 festen und 70% flüssigen Fettsäuren.

G. H., Chem. Rev. 9, 274 (1902).
 Henriques, Chem. Ztg. 1893.
 Durand und Baud, Annal. Chim. anal. appl. 8, 328 (1903).

Wie aus der Tabelle der Konstanten zu ersehen ist, differieren die von den verschiedenen Autoren gefundenen Werte, besonders die Jodzahlen des Fettes und der Fettsäuren, derart, daß sie absolut keinen Schluß auf die chemische Natur des Kapoköles zulassen. Auch in den Farbenreaktionen zeigen Kapoköl und Baumwollsamenöl Ähnlichkeit.

Salpetersäure färbt das Kapoköl grünlichbraun, das Baumwollsamenöl kaffeebraun.

Das Halphensche Reagens färbt das Kapoköl in der Hitze intensiv rot, ähnlich wie Baumwollsamenöl.

Alkoholische Silbernitratlösung wird von in Chloroform gelöstem Kapoköl schon in der Kälte sofort reduziert, ähnlich wie Baumwollsamenöl, das langsamer reduziert.

Verwendung. Das Kapoköl wird seines angenehmen Geschmackes wegen als Speiseöl benutzt; es findet ferner in der Seifenfabrikation Verwendung.

#### Chorisiaöl

Vorkommen. Dieses Öl wird aus den Samen von Chorisia Peckoltiana Mart., einer Bombacee, gewonnen. Es ist ein hellgelbes, in der Kälte erstarrendes Öl von schwach aromatischem Geruch.

Die von Niederstadt untersuchte Ölprobe enthielt  $6.58\,^{\circ}$ / $_{\circ}$  freie, auf Ölsäure berechnete Fettsäuren.

## Chemische Konstanten des Chorisiaöles

Verseifungszahl	Jodzahl	Autor
214218,4	61,4	Niederstadt

#### Paineiraöl

Vorkommen. Das in den Samen von Paineira de Campa Bombax enthaltene Öl ist dunkelgelb, klar und hat einen schwach scharfen Geruch.

Niederstadt fand in einer von ihm untersuchten Ölprobe 4% freie, auf Ölsäure berechnete Fettsäuren.

### Chemische Konstanten des Paneiraöles

Verseifungszahl	Jodzahl	Autor
131,32—134,68	54,0	Niederstadt

# Persimonöl, Dattelpflaumenöl

Vorkommen. Die nordamerikanischen Persimonpflaumen, auch Persimonen genannt, einer zu den Diospyrosarten gehörigen Pflanze, liefern ein bräunlichgelbes Öl von einem an heißgepreßtes Erdnußöl erinnernden Geruch und Geschmack.

Physikalische und chemische Konstanten des Persimonöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Azetyl- zahl	Autor
0,9244	<b>—</b> 11	<b>—</b> 6	188,0	115,6 (Hübl)	95,9	7,15	Lane
				116,8 (Wijs)			"
-	-			114,5 (Hanus)			"

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Persimonöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Erstarrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt °C	Säurezahl	Molekular- gewicht	Autor
0,9033	20,2	23,8	192,7	291,5	Lane

Zusammensetzung. Das Persimonöl besteht nach Lane¹) aus 9,11º/₀ fester und 85,5º/₀ flüssiger Fettsäuren: die festen Fettsäuren hatten eine Säurezahl von 188,4 und ein Molekulargewicht von 289,0; die Säurezahl der flüssigen Fettsäuren war 196,7, das Molekulargewicht 285,0 und die Jodzahl 132,2—135,5.

### Affenbrotbaumöl

Vorkommen. Die Samenkerne von Adansonia digitata L., dem Affenbrotbaume oder Baobabbaume, einer in Afrika heimischen, in Amerika und Asien kultivierten Malvacee, enthalten 63,2%0 Eett, das bei 15%0 C eine weißliche mit Klümpchen durchsetzte, bei 34%0 C schmelzende Masse darstellt.

Darstellung. Das Baobaböl wird durch Kochen der zerkleinerten Samen mit Wasser gewonnen (Balland²))

Eigenschaften. Das flüssige Öl hat eine goldgelbe Farbe, einen angenehmen Geruch und milden Geschmack. Das Öl ist sehr haltbar; in 8-9 Monate alten Proben zeigte sich keine Spur von Ranzigkeit. Das Öl gibt die Becchische und Halphensche Reaktion.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Lane, Chem Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 12, 137 (1905). <sup>2</sup>) Balland, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 12, 53 (1905).

#### Sesamöl

Huile de sésame. — Sesame oil, Gingilli oil, Teel oil. — Olio di sesamo

Vorkommen. Dieses Öl wird aus dem morgenländischen oder weißen Sesam, Sesamum orientale und Sesamum indicum aus der Familie Bignoniaceae gewonnen. Die Heimat dieser Sesampflanzen ist das südliche und östliche Asien, kultiviert werden sie in großem Maßstabe in Indien, China, Japan, Persien, Nordägypten, Italien, Türkei, Rußland, Griechenland und Amerika. Man unterscheidet die levantinischen Samen (die bräunlichen Samen von Sesamum orientale) und die ostindischen Samen (die gelblichweißen von Sesamum indicum); erstere liefern ein besseres Speiseöl in einer Menge von 50 bis 56%, während die indischen nur 47 bis 52% Öl enthalten.

Darstellung. Die Samen werden dreimal gepreßt, zweimal kalt und das dritte Mal heiß.

Die erste Pressung liefert ganz feines Tafelöl zwischen 25 und  $30^{\circ}/_{\circ}$ . Die zweite Pressung liefert feines Speiseöl in einer Menge von  $10^{\circ}/_{\circ}$ .

Die dritte Pressung liefert ein einfaches Öl in einer Menge von 10 %.

Bei zweimaliger Pressung erhält man etwa 36% feines und 11% gewöhnliches Öl.

Die Extraktion mit Äther und Petroläther gibt folgende Ölmengen: indische Samen levantinische Samen afrikanische Samen Durch Äther:  $49,76\,^0/_0$   $50,14\,^0/_0$  54,14 Durch Petroläther:  $47,57\,^0/_0$   $47,57\,^0/_0$  52,54

Eigenschaften. Das erste kalt gepreßte Öl ist das beste und wird wegen des schwach pikanten Geschmacks höher geschätzt als bestes Olivenöl. Das Öl der dritten Pressung, sowie das extrahierte werden nur zur Seifenfabrikation verwendet. Das Sesamöl ist von schöner goldgelber Farbe, fast geruchlos, von mildem, reinem Geschmack und sehr gut haltbar.

(Physikalische und chemische Konstanten des Sesamöles und der Fettsäuren s. Seite 118—121.)

Zusammensetzung. Nördlinger untersuchte verschieden dargestellte Ölproben auf ihren Säuregehalt und fand in 14 Proben gepreßten Öles  $0.47-5.75\,^{\circ}/_{\circ}$ , im Mittel  $1.97\,^{\circ}/_{\circ}$ , in 7 Proben gepreßten technischen Öles  $7.17-33.13\,^{\circ}/_{\circ}$ , im Mittel  $17.94\,^{\circ}/_{\circ}$ , in 7 Proben extrahierten Öles  $2.62-9.71\,^{\circ}/_{\circ}$ , im Mittel  $4.89\,^{\circ}/_{\circ}$  freie auf Ölsäure berechnete Fettsäuren.

Das Sesamöl besteht aus den Glyzeriden der Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure und Linolsäure. Nach Farnsteiner beträgt die Menge der festen Fettsäuren im Sesamöl 12,1—14,1%; Lane¹) isolierte 78,1% flüssiger Fettsäuren mit der Jodzahl 139,9.

<sup>1)</sup> Lane, Journ. Soc. Chim. Ind. 20, 1083 (1901).

Physikalische und chemische

Spe bei	zifisches Gewicht	Er- S starrungs- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl
10	0,9272					
15	0,9235				_	
20	0,9188					
$\frac{20}{15}$	0,9225				_	
$\frac{15}{15}$	0,923-0,924		_			_
$\frac{15}{15}$	0,923-0,9237	4 his	100 = 100 4	1000 1070		
19	0,923-0,9231		188,5—190,4	106,9—107,8		_
15	0,924-0,926	-6	188—190	114 115		_
		_		114—115		
	0,9208-0,9212		194,6		_	
	0,9078-0,9098			1001 1145		
20	0,9170-0,9210	_	_	106,1—114,5	_	
		_	_	105,2—110,3		
	0.010	_	_	103,9—109,8		
23	. /	-	100 - 100 -	108-111,7	_	
15		-	186,5—192,7 187—192	103,6—116,5	_	
	0,921-0,924	-	187—192	1010 105 5	_	
19	0,92180,9232	-	_	104,8—107,7	_	
	1 1			1		
		-	_			
1 5	0.0005 0.0049	-	1000 10010	10011 11000	05 00 05 05	0.40
19	0,9225-0,9243	-	100,0—190,18	108,11110,33	95,25—95,25	0,40
15	0,9225-0,9244	_	188,8—189,42	108,21—109,92	95,01—95,62	0,17-0,20
15	0,9238 - 0,9244		188 3—189 56	113,94—115,74	05 20—05 26	0.98-0.30
10	0,0200 0,0244		100,0 100,00	110,04 110,14	99,20 99,00	0,20-0,50
_		<b>—</b> 5			_	
	_	—	187,6—191,6	106,4-109		
	<u> </u>	l —	192-193	103-105	_	1,2
	_	—	188-193	106-109	_	
			190	_	_	
_	_	-	189,2	_	_	
	• -	l —	_	106	_	
				107—112	_	_
				105—107		_
			_	102,7	_	_
		l —		106-109	_	<del></del>
	l –	l —		110,9 (Wijs)	_	
	_				95,86	
	_			_	95,60	_
	*	l —		_	_	0,35
	_	_		_	_	_
	_					
			•	•	,	

<sup>1)</sup> Russische Öle. 2) Öle zweiter Pressung. 3) Öle dritter Pressung.

Konstanten des Sesamöles

Konstanten des Sezumen								
Thermalprobe Refraktometera		fraktometerar	nzeige im					
Mau- mené-	Brom- thermal-		Butter- raktometer	Oleo- refrakto-		chungs- ponent	Polari- sation	Autor
probe	probe OC	o C	raktometer	meter bei 22 ° C	۰Cl	Ì	Grade	
C		1				i		Schädler
		_		_		_	_	
	_	-						"
_					_			Souchère
	_						_	Allen
63—64				_			_	De Negri u. Fabris
_		_		_				Shukow¹)
			_	<u> </u>		_	_	Long
	_		_	-	-		_	w"ijs
_	<b> </b>	-		-				Wijs
	-		_	_				, <sup>2</sup> ) 3)
	_	-	_	_	_	_	_	E. Dietrich
	_	-	69—76					K. Dietrich
	-	25	69-76		1_			Benedikt, Wolfbauer
		20	71,1	_	20	1.4730	+8 bis	
		20	1 1,1		-"	1,1.00	+ 1,6	
		25	66,2-67,5	<u> </u>	-		-	"
	_		58,2-59,5	5 _	-		_	"
_	-	$\begin{vmatrix} 25 \\ 40 \end{vmatrix}$	67—69,2 58,5—60,5		-	_	+ 1,03	Sprinkmeyer, Wagner <sup>4</sup> )
_	-	25			-	_	+ 1,11	, , 5)
	-		68,5—69,2	2 \		-	+1,42	,, ,, 6)
		1	00_00,0	)   _	-			Girard
		1				_		Filsinger
_		_		_	60	1,4561		Thörner
_	_	-		_	-	-		Ulzer
	-	1-	_	_		-		Valenta
	-	-	·	_	-			Lane
_	-	-	-		-	-		Hübl Peters
		1-	-	-		-	_	Oliveri
	-		_	-				Moore
_								Holde
	_	-		-				Visser
			_	_	_			Bensemann
		-		l –	1-		-	Dietzel u. Kressner
	-	1-		-	-		-	Medicus u. Scherer
68	_	-		-	1-		-	Maumené
65		-	-	-	1-	-		Archbutt

<sup>4)</sup> Indisches Öl. 5) Levantinisches Öl. 6) Afrikanisches Öl.

Physikalische und chemische

Spez	ifisches Gewicht	Er- S starrungs- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	: Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl
						_
	-	_		_		
					_	
			_	<del>-</del>	_	<del>-</del>
		_		_		
		-				<del></del>

# Physikalische und chemische Konstanten

Erstarrungs- punkt ° C	Schmelzpunkt ° C	Verseifungs- zahl	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl
22,3 28,5	26,0 31,5			
18,5	23,0 Anfangspunkt	_		_
25—26	25—26 Endpunkt	_		
— 23—24	29—30 —	'		
20—22	24-26	201,6		112 110—111
$23,5 \\ 20,2-23,8$	25 - 32 $25,2 - 29,5$	197,04—199,58		113,63—115,83
		-	_	
20,4-22,8	24,5-26,5	197,54—199,19	_	118,94—120,64
(Titer)			_	
21,4				
22,9 - 23,55	_		<u> </u>	
23,7—23,8		_		_
21,2—22,93	21-30			
****	24,2-24,8			
		_	_	_
		199,3	286	_
	_	_	279,5	_
.57.40			_	108,9—111,4
I 4 19				
			1	_

Konstanten des Sesamöles (Fortsetzung)

Ther	malprobe	Ref	raktometera	nzeige im	Oleo- frakto- meter Erechungs- exponent		Polari-	
Mau- mené- probe	Brom- thermal- probe ° C		Butter- raktometer	Oleo- refrakto- meter bei 22° C			sation Grade	Autor
	23—23,9	-	— 69			_		Bromwell u. Meyer Beckurts u. Seiler
	_	25 25	67-68,2		_	_		Mansfeld
	_	-		+17 bis +18				Jean
-		-		+15 bis	_	_		Pearmain
	_	_		+17	15	1,4748 bis 1,4762		Strohmer

# der Fettsäuren des Sesamöles

Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Azetyl- zahl	6 1 4 4		Brechungs- exponent bei 60° C	Autor		
	_				Hübl		
	_	-			Dietrich		
_	_	-	_		Allen		
_	_	_			Bensemann		
	_				Shukow		
					De Negri u. Fabris		
	_			1,4461	Thörner		
126,28-127,20	_	25	5455		Sprinkmeyer u. Wagner		
	_	40	45,5-46,8		" "		
132,59—132,69	_	25	55,4-56,0		" " "		
	-	40	47,2-47,7		22 27 27		
139,9					Lane		
		-	_		Lewkowitsch		
_		-	<u> </u>	<u> </u>	<b>77</b>		
	-			-			
-	-	_		_	Peters		
	-	25	53,2-54,0		Utz		
		40	45,1-47,2		"		
_		-			Valenta		
_	11,5		-	-	Benedikt u. Ulzer		
	_	-			Morawski u. Demski Tortelli u. Ruggeri		
130,9—136,3		7					
129,4		- 0	-		. 77 77 77		

Das Sesamöl dreht die Polarisationsebene nach rechts. Utz bestimmte das Drehungsvermögen in drei Ölproben verschiedener Herkunft in einem 200 mm-Rohre bei 15°C und fand für afrikanisches +1,6°, für indisches +1,4° und für levantinisches +0,8°. Nach Sprinkmeyer und Wagner¹) betragen die Werte für die Öle derselben Herkunft: +1,42°; +1,11°, +1,03°. Rakusin soll sogar Drehungen von 1,9° bis 2,4° beobachtet haben. Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens hat jedoch nur in Abwesenheit von Krotonöl, Rizinusöl und Harzöl einen Wert.

Der Gehalt des Sesamöles an unverseifbaren Bestandteilen beträgt 0,95—1,32%. Die unverseifbaren Bestandteile enthalten Phytosterin, Sesamin und ein sogenanntes rotes Öl; außerdem ist im Sesamöl ein phenolartiger, von Kreis²) mit dem Namen "Sesamol" bezeichneter Körper vorhanden.

Tocher³) isolierte durch Behandlung des Sesamöles mit einem Gemisch von Essigsäure und Alkokol a) eine mit Sesamin identische harzartige Substanz und b) ein dickes braunes Öl, das die charakteristische

Färbung des Sesamöles bedingt.

Die Darstellung der Substanz geschah in der Weise, daß das Sesamöl mit einem Gemisch von Essigsäure und Alkohol behandelt, die ausgezogene Lösung eingeengt, die kleine Menge des in Lösung gegangenen Öles verseift und der unlösliche Rückstand aus Alkohol umkristallisiert wurde, wobei sich lange kristallinische Nadeln vom Schmelzpunkt 118°C ausschieden. Die Elementaranalyse und Bestimmung des Molekulargewichts führten zu der Formel C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Der von Tocher mit dem Namen "Sesamin" belegte Körper ist in Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Er gibt nicht die Baudouinsche Reaktion, färbt sich beim Versetzen mit Nitroschwefelsäure grün und dann hellrot; mit Salpetersäure behandelt liefert er Pikrinsäure.

Die farbgebende Substanz des Sesamöles wird nach den Angaben von Villavecchia und Fabris<sup>4</sup>) durch Extrahieren des Öles mit Essigsäure und mit Alkohol nicht vollständig isoliert. Dagegen ist es ihnen gelungen, durch Verseifen des Öles und Extraktion der Bariumseife mit Alkohol einen Auszug zu erhalten, der nach dem Verdunsten des Alkohols und Lösen des Rückstandes in Petroleumäther folgende drei Substanzen enthält:

1. Einen höheren Alkohol, der bei  $137\,^{\circ}$ C schmilzt und das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -34\,^{\circ}\,23'$ , für  $c = 5{,}013$  zeigt, dem ferner Villavecchia und Fabris die Formel  $C_{25}H_{44}O$ , Canzoneri und Peciabosco<sup>5</sup>) die Formel  $C_{25}H_{44}O + \frac{1}{2}H_2O$  zuschreiben. Dieser Alkohol ist ohne Zweifel Phytosterin.

3) Tocher, Pharm. Journ. and Trans. 23, 700 (1893).

Sprinkmeyer und Wagner, Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 10, 347 (1905).
 Kreis, Chem. Ztg. 1903, 1030.

<sup>4)</sup> Villavecchia und Fabris, Zeitschr. f. angew. Chem. 6, 17 (1893).
5) Canzoneri und Peciabosco, Gaz. chim. ital. 1903, 253.

2. Einen schön kristallisierenden, bei 123°C schmelzenden, rechtsdrehenden Körper von der Formel (C11 H12 O3)2. Nach Bömer und Winter<sup>1</sup>) schmilzt dieser Körper bei 122,5° C und hat die Formel Cas H<sub>30</sub> O<sub>10</sub>. Das Drehungsvermögen dieses Körpers, der von Villavecchia und Fabris<sup>2</sup>) "Sesamin" genannt wurde, beträgt  $[\alpha]_D = +68,36$ , für c=24,45 in Chloroformlösung. Die Identität dieses mit Tochers Sesamin geht aus folgendem hervor:

Sesamin:	Sesamin:	Sesamin:
Tocher	Villavecchia und Fabris	Bömer und Winter
$\mathrm{C_{18}H_{18}O_{5}}$	$ m C_{11}  H_{12}  O_3$	$\mathrm{C_{33}H_{30}O_{10}}$
$C = 68,79  ^{\circ}/_{o}$	$C = 68,75 \%_0$	$C = 67,54^{\circ}/_{\circ}$
$H = 5.73^{\circ}/_{\circ}$	$\mathrm{H}=~6,25\mathrm{^{o}/_{o}}$	$H = 5,17^{\circ}/_{\circ}$
Molekulargewicht 311	Molekulargewicht 350	Molekulargewicht 586

3. Ein dickes, stickstofffreies, nicht kristallisierbares Öl, das einen Körper enthält, der die charakteristische Färbung des Sesamöles mit Zucker und Salzsäure bedingt (s. Tochers Substanz b). Diesen Träger der farbgebenden Substanz erhielten neuerdings Malagnini und Armanni<sup>8</sup>) durch Behandeln des Sesamöles mit einem Gemisch von Alkohol und Petroläther in Form eines weißen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig löslichen, in dünnen Blättchen kristallisierenden, bei 94°C schmelzenden Körpers, der von Mineralsäuren zersetzt wird. Als ein Spaltungsprodukt dieses Körpers isolierten ferner Malagnini und Armanni den von Kreis als phenolartig erkannten und "Sesamol" genannten Körper in reinem Zustande, in Form von phenolartig riechenden, bei 57°C schmelzenden Kristallen. Diesen Körper identifizierten sie als Methylenäther des Oxyhydrochinons, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>.

Diese, Baudouinsche Probe genannte, Farbenreaktion ist für das Sesamöl höchst charakteristisch und von besonderer Bedeutung, da man mit ihrer Hilfe Sesamöl in Gemischen mit anderen Ölen mit absoluter Sicherheit nachweisen kann; sie wird in folgender Weise ausgeführt:

0,1 g Rohrzucker wird in 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 in einem Reagenzglase gelöst, mit 20 ccm des zu prüfenden Öles versetzt und gut durchgeschüttelt. Nach kurzem Stehen scheidet sich die wässerige Schicht ab, die in Gegenwart von Sesamöl karmoisinrot gefärbt ist.

Stark ranzige Sesamöle geben nach Ambühl<sup>4</sup>) und Kreis<sup>5</sup>) bei der Baudouinschen Reaktion anstatt der karmoisinroten eine indigoblaue Färbung, die von Kreis als eine Mischfarbe der normalen roten Farbe der Baudouinschen Probe und der Grünfärbung betrachtet, die beim Schütteln von altem Sesamöl mit konzentrierter Salzsäure von

<sup>1)</sup> Bömer und Winter, Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 5, 705 (1899). <sup>2</sup>) Villavecchia und Fabris, Annali del Labor. Chim. delle Gabelle 1897, 22.

<sup>3</sup>) Malagnini und Armanni, Chem. Ztg. 1907, 884.

<sup>4)</sup> Ambühl, Schweiz. Wochenschr. f. Chem., Pharm. 30, 381 (1892). Kreis, Chem. Ztg. 23, 802 (1899).

Bishop beobachtet wurde. Die Intensität der Baudouinschen Reaktion nimmt mit dem Alter des Öles bedeutend ab.

Die von Wauters1) empfohlene Entfärbung von gemischten Ölen mittels Tierkohle hält Bömer<sup>2</sup>) für unzulässig, weil die Tierkohle beim Schütteln mit Sesamöl fast die ganze Menge der farbgebenden Substanz zurückhält.

Ebenfalls führt der Vorschlag, die salzsäurerötenden Farbstoffe vor der Ausführung der Baudouinschen Reaktion durch Schütteln mit Salzsäure zu entfernen, zu keinem befriedigenden Resultate, wie Soltsien3), Siegfeld4) und Fendler5) angeben.

## Modifikation der Baudouinschen Reaktion von Villavecchia und Fabris

Da die Farbenreaktion der Lävulose, oder derjenigen Substanz, die durch Einwirkung von Salzsäure auf Lävulose entsteht, d. h. dem Furfurol, zugeschrieben wird, so empfehlen Villavecchia und Fabris6), das Gemisch von Zucker und Salzsäure durch Furfurol zu ersetzen. Die in dieser Weise modifizierte Reaktion wird wie folgt ausgeführt:

a) Man bringt 0,1 ccm einer alkoholischen, 2 prozentigen Furfurollösung in ein Reagenzrohr, fügt 10 ccm des zu prüfenden Öles und 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 hinzu, schüttelt gut durch und läßt stehen. Bei Gegenwart von Sesamöl, wenn dessen Menge auch weniger als 1% beträgt, färbt sich die wässerige Lösung tiefrot, bei Abwesenheit von Sesamöl bleibt die untere Schicht farblos oder hat eine schwach gelbe Farbe.

b) Die Mischung aus 0,1 ccm der alkoholischen Furfurollösung, 10 ccm Öl und nur 1 ccm Salzsäure wird gut durchgeschüttelt und mit 10 ccm Chloroform versetzt, wobei sich zwei Schichten bilden. wässerige tiefrote Lösung schwimmt auf der Chloroformlösung. Probe ist ebenso empfindlich wie die unter a) angeführte.

Da einige tunesische, algerische und portugiesische (Domergue<sup>7</sup>), Burker<sup>8</sup>), Ferreira da Silva), sowie einige italienische Olivenöle aus den Provinzen Bari, Brindisi und Lecce (Lalande und Tambon)9) bei der Baudouinschen Probe eine rosenrote Färbung geben, während die bei 110°C getrockneten Fettsäuren diese Reaktion nicht zeigen, empfiehlt Milliau 10) die Baudouinsche Reaktion nicht mit dem Öle, sondern mit den daraus dargestellten Fettsäuren.

<sup>1)</sup> Wauters, Bull. assoc. Belge Chim. 13, 404 (1899).

Bömer, Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 2, 708 (1899).

Soltsien, Zeitschr. öffentl. Chem. 3, 494 (1897). Siegfeld, Zeitschr. Unters. Nahr. u. Genußm. 1900, 112.

Fendler, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 12, 10 (1905).

Villavecchia und Fabris, Zeitschr. f. angew. Chem. 6, 505 (1893).

Domergue, Chem. Ztg. Rep. 1891, 15. Burker, Die Seifen-, Ol-, Fett-Ind. II, 531.

Lalande und Tambon, Journ. Pharm. Chim. 1901, 57.

<sup>10)</sup> Milliau, Compt. rend. 106, 550 (1888).

Die Modifikation ist nach Soltsien¹) nicht absolut einwandsfrei, aus dem Grunde, weil beim Abscheiden der Fettsäuren aus den Seifen meist ein Überschuß an verdünnten Fettsäuren angewendet wird, in denen auch der farbgebende Bestandteil des Sesamöles löslich ist, so daß geringe Mengen Sesamöl in Fettgemischen nach Milliau nicht mehr nachweisbar sind. Bei den abnormen Olivenölen empfiehlt es sich, nach Tortelli und Ruggeri²) zu verfahren, die festgestellt haben, daß bei der Trennung der festen von den flüssigen Fettsäuren des Sesamöles die farbgebende Substanz in die flüssigen Fettsäuren übergeht, während sie in den flüssigen Fettsäuren der abnormen Olivenöle nicht enthalten ist. Auf solche Weise ist die Unterscheidung dieser Olivenöle von Olivenölen, die mit Sesamöl versetzt sind, sehr leicht.

Olivenöle, die in der Baudouinschen Reaktion rötliche Färbungen geben, zeigen die zum Nachweis von Sesamöl dienende Zinnchlorürreaktion von Soltsien³) nicht. Diese Reaktion wird in der Weise ausgeführt, daß man 2—3 Volumenteile des zu prüfenden Öles mit einem Volumen salzsäurehaltiger Zinnchlorürlösung versetzt und gut durchschüttelt, bis sich eine Emulsion gebildet hat. Hierauf stellt man das Reagenzglas in ein heißes Wasserbad, wo sich die Zinnchlorürlösung schnell absetzt und je nach dem Gehalt an Sesamöl hellhimbeerrot bis dunkelweinrot gefärbt aussieht. Bei sehr geringen Ölmengen kann bei wiederholtem Schütteln die Färbung wieder verblassen.

Die Gegenwart von freien Fettsäuren wirkt störend auf die himbeerrote Färbung, es tritt eine mehr oder weniger ausgesprochene Braunfärbung ein. Diese Methode eignet sich somit nicht für die Untersuchung von Fettgemischen und alten Ölen, die viel freie Fettsäuren enthalten.

Die Soltsiensche Reaktion besteht in der reduzierenden Wirkung des Zinnchlorürs. Die Substanz, die die Reaktion bedingt, scheint mit dem die Baudouinsche Reaktion gebenden Körper nicht identisch zu sein, denn Sesamöl, aus dem das Sesamol durch Salzsäure entfernt wird, gibt noch die Zinnchlorürreaktion.

Das Sesamöl besitzt keine starke Trockenfähigkeit, es steht dem Baumwollsamenöl nach. Es absorbierte in der Livacheschen Probe in 7 Tagen nur 2.4% Sauerstoff; die Fettsäuren absorbierten in 8 Tagen nur 2% Sauerstoff.

Bei der Elaidinprobe färbt sich das Sesamöl nach kurzer Zeit rot, die Mischung wird später schmutzigbraun, undurchsichtig und bleibt selbst nach 24 Stunden nur halbflüssig.

Die Verfälschung des Sesamöles durch Mohnöl läßt sich durch die höhere Jodzahl nachweisen.

<sup>1)</sup> Soltsien, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8, 202 (1901).
2) Tortelli und Ruggeri, Chem. Ztg.

Soltsien, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 3, 63 (1897).

Zum Nachweis von Baumwollsamenöl dient der höhere Erstarrungs- und Schmelzpunkt der Fettsäuren, sowie die Halphensche Reaktion und die Salpetersäurereaktion.

Eine Beimengung von Arachisöl läßt sich an der Erniedrigung des spezifischen Gewichtes, sowie durch die Darstellung der Arachin-

säure nachweisen.

Rüböl erkennt man am niedrigen spezifischen Gewichte, an dem niedrigen Erstarrungs- und Schmelzpunkte der Fettsäuren, sowie durch

die Erniedrigung der Verseifungszahl.

Das Sesamöl findet in großen Mengen als Speiseöl, besonders in der Fabrikation von Margarine Verwendung, es dient ferner als Brennöl, Schmieröl, zu Parfümeriezwecken und zur Seifenfabrikation.

## Kô-Sam-Öl

Vorkommen. Dieses fette Öl ist in den Kô-Sam-Samen von Brucea sumatrana Boxb. in einer Menge von 20% enthalten.

Zusammensetzung. Es besteht aus den Glyzeriden der Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure und Linolsäure. J. Power und J. Lees¹) isolierten einen gesättigten Kohlenwasserstoff, Hentriacontan, von der Formel C<sub>31</sub>H<sub>64</sub> und dem Schmelzpunkt 67—68°C und einen kristallini-

schen Körper C20 H34 O vom Schmelzpunkt 130-133 °C, der an Chole-

sterin gebunden ist und in seiner prozentischen Zusammensetzung mit Quebrachol, Cupreol, Cinchol übereinstimmt.

# Barringtoniaöl

Vorkommen. Die Samen von Barringtonia speciosa, einer in Indien heimischen Lecythidacee, liefern 2,9% eines gelben Öles, das in Äther, Petroläther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich, in Methylalkohol unlöslich ist.

# Physikalische und chemische Konstanten des Barringtoniaöles

Spezifisches Gewicht bei 20 ° C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Autor
0,918	172,63	134,1	95,7	2,09	v. d. Driessen, Marreuw <sup>2</sup> )

Zusammensetzung. Das Öl soll aus den Glyzeriden der Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure bestehen, jedoch können weder die Verseifungszahl noch die Jodzahl des Öles mit dieser Zusammensetzung in Einklang gebracht werden.

Driessen und Marreuw fanden in einer von ihnen untersuchten Ölprobe 43,76% freier, auf Ölsäure berechneter Fettsäuren.

J. Power und J. Lees, Pharm. Journ. 17, 183 (1903).
 v. d. Driessen und Marreuw, Chem. Ztg. Rep. 1903, 254.

### Lecythisöl

Vorkommen. Das Lecythisöl wird aus den Samen von Lecythis urnigera Mart. erhalten und stellt ein hellgelbes klares Öl dar. Eine von Niederstadt<sup>1</sup>) untersuchte Probe zeigte einen Gehalt an freien Fettsäuren auf Ölsäure berechnet von 8,9%.

Chemische Konstanten des Lecythisöles

Verseifungszahl	Jodzahl	Autor
198,55	83,15	Niederstadt

### Bignoniaöl

Vorkommen. In den Samen von Bignonia flava Villos, Stenelobium stans findet sich ein rotbraunes, klares Öl von eigenartigem Geruche. Die von Niederstadt untersuchte Ölprobe enthielt 23,3 % freier, auf Ölsäure berechneter Fettsäuren.

Chemische Konstanten des Bignoniaöles

Verseifungszahl	Jodzahl	Autor	
185,27—186,09	93,9	Niederstadt	

#### Pithekokteniumöl

Vorkommen. Dieses in den Samen von Pithecoctenium echinatum K. Schumann enthaltene gelbe Öl wird durch kristallinische Ausscheidungen getrübt, die in der Wärme sich wieder lösen.

Das Öl enthält nach Niederstadt<sup>2</sup>) 25,8 % freier Fettsäuren (auf Ölsäure berechnet).

Chemische Konstanten des Pithekokteniumöles

Verseifungszahl	Jodzahl	Autor
181,6—184,8	50,7	Niederstadt

#### Anisöl

Vorkommen. Die durch Destillation vom ätherischen Öle befreiten Samen von Pimpinella Anisum liefern bei Extraktion mit Äther über 25 % eines fetten, leicht beweglichen, grünlichgelben Öles von schwachem, an Bilsenkraut erinnerndem Geruch.

Niederstadt, Ber. deutsch. pharm. Gesellsch. 12, 144 (1902).
 Niederstadt, Ber. deutsch. pharm. Gesellsch. 12, 144 (1902).

### Physikalische und chemische Konstanten des Anisöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Brechungs- exponent bei 18°C	Autor
0,924	178,3	105,3	4,47	1,4731	Dewjanow, Zypljankow 1)

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Anisöles

Säurezahl	Säurezahl Erstarrungspunkt		Autor	
6,3	0	97,3	Dewjanow, Zypljankow	

Durch Oxydation der Fettsäuren mit Kaliumpermanganat wird ein lockerer Körper erhalten, der sich zur Hälfte in Äther löst und, aus Alkohol umkristallisiert, bei 113—114°C schmilzt, und ein in Äther unlöslicher Körper vom Schmelzpunkte 172—173°C, was nahe dem Schmelzpunkte der Sativinsäure (Tetraoxystearinsäure) liegt.

Die Sauerstoffabsorption des Öles beträgt in der Livacheschen Probe in drei Tagen 2,70%. Bei der Elaidinprobe erstarrte das Anisöl nach Zusatz der Salpetersäure vollständig erst nach 48 Stunden unter Annahme einer gelben Farbe.

#### Lindenholzöl

Huile de tilleul. — Basswood oil. — Olio di tiglio

Vorkommen. Das Holz der amerikanischen Linde, Tilia americana, liefert bei der Extraktion mit Äther ein olivengrünes Öl, das an flüchtigen Fettsäuren ziemlich reich ist.

### Physikalische und chemische Konstanten des Lindenholzöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Erstarrungspunkt ° C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Autor
0,938	<b>—1</b> 0	178,1	111	Wiechmann <sup>2</sup> )

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Lindenholzöles

Erstarrungspunkt der nichtflüchtigen Fettsäuren °C	gewicht der flüchti-	Mittleres Molekular- gewicht der nicht- flüchtigen Fettsäuren	Autor
5,5	92	342	Wiechmann

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Dewjanow und Zypljankow, Das fette Öl des Anis. Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1905, 624.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Wiechmann, Amer. chem. Journ. 17, 305 (1897).

### Schwammkürbiskernöl

Huile de Luffa. — Luffa seed oil

Vorkommen. Das aus den Samen von Luffa aegyptica gewonnene Öl hat eine rötlichbraune Farbe und einen schwachen Geschmack: es wird in Ostindien von den Eingeborenen als Speiseöl benutzt.

Nach den Untersuchungen von Crossley und Le Sueur gehört es zu den halbtrocknenden Ölen.

Physikalische und chemische Konstanten des Schwammkürbiskernöles

Spezifisches Gewicht bei  15,5 ° C  15,5 ° C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Hehner- zahl	Refraktion im Butter- refraktometer bei 40°C	Autor
0,9254	187,80	108,51	1,43	94,80	62	Crossley und Le Seur

### **Orangensamenöl**

Huile d'orange. — Orange seed oil. — Olio d'arancia

Vorkommen. Die Samen des Citrus aurantium enthalten etwa 20—28 º/o eines gelben Öles.

Physikalische und chemische Konstanten des Orangensamenöles

Spezifisches Gewicht	Verseifungs- ·zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Brechungs- exponent bei 21°C	Autor
0,923	229*	104	95	1,47137	R. Meyer <sup>1</sup> )
-	189,47	98,3	· ·	·	Niederstadt <sup>2</sup> )
	185,68	$93,\!9$			,, 3)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Orangensamenöles

Erstarrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Brechungs- exponent	Azetylzahl	Autor
35	40	280*	74*	1,45711	38,3	R. Meyer

Die mit \* angegebenen Zahlen bedürfen noch der Bestätigung.

<sup>1)</sup> R. Meyer, Chem. Ztg. 1903, 954.

Joannesia princeps.
 Vellos Bignonia.

## Zitronenkernöl

Lemon dips oil

Vorkommen. Die getrockneten und gemahlenen Kerne der Zitrone von Citrus limonum, Limonenbaum, Zitronenbaum, geben bei der Extraktion mit Äther oder anderen Lösungsmitteln ein hellgelbes, fettes Öl von sehr bitterem Geschmack. Dieses Öl scheidet beim Stehen Kristalle von Limonin aus, dem Bitterstoffe der Zitronenkerne. Dagegen liefern die Kerne beim Extrahieren mit niedrig siedendem Petroleumäther ein gelbes Öl von angenehmem, dem Mandelöl ähnlichem Geschmack.

Physikalische und chemische Konstanten des Zitronenkernöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Azetylzahl	Autor	
0,9000	188,35	109,2	13,65	Peters und Frerichs	

Zusammensetzung. Das Zitronenöl besteht aus den Glyzeriden der Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure und, wie aus der Jodzahl hervorgeht, geringen Mengen der Linol-, Linolen- und Isolinolensäure.

# Äpfelsamenöl

Huile de pommier. — Apple seed oil. — Olio di mela

Vorkommen. Die Samen des Apfelbaumes, Pirus malus, enthalten etwa 20 % eines dunkelgelben Öles, das hauptsächlich als Brennöl und auch zu Speisezwecken verwendet wird.

Physikalische und chemische Konstanten des Äpfelsamenöles

Spezifisches Gewicht	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Brechungs- exponent bei 21° C	Autor
0,9016	202	135	93	1,47127	R. Meyer 1)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Äpfelsamenöles

=	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Brechungs- exponent	Azetylzahl	Autor
=	288	83—86	1,47937	57,4	R. Meyer

Die Verseifungszahlen und Jodzahlen sind nicht einwandsfrei und bedürfen der Bestätigung.

<sup>1)</sup> R. Meyer, Chem. Ztg. 1903, 958.

<sup>2)</sup> Katz, Arch. d. Pharm. 236, 655 (1898).

### Farnkrantöl

Huile de fougère. - Fern oil

Vorkommen. In dem männlichen Farnkraut, Aspidium filix mas. Zusammensetzung. Das Öl besteht nach Katz²) aus den Glyzeriden der Palmitinsäure, Cerotinsäure und Ölsäure. Die festen Fettsäuren (Palmitin- und Cerotinsäure) sind in einer Menge von 4,5°/0 der Gesamtfettsäuren vorhanden. Die Jodzahl beträgt 85,4.

Das von P. Farup¹) untersuchte feste Fett von Aspidium spinulosum besteht hauptsächlich aus Triolein, nebst ca. 4º/o Linolsäure und etwas Linolensäure, sowie einer geringen Menge fester Fettsäuren; die unverseifbaren Bestandteile haben sich als Phytosterin erwiesen.

#### Buchekernöl. Buchenußöl

Huile de faines, de fruits du hêtre. — Beechnut oil. — Olio di faggio

Vorkommen. Dieses Öl wird von den Früchten der gemeinen Buche, Rotbuche, Fagus sylvatica, geliefert. In den ganzen Früchten (Kern und Schale) finden sich 23—29 %0 Öl. Die Kerne, die 66,81 %0 des Gewichtes der ganzen Frucht ausmachen, enthalten 42,49 %0 Öl und die Schalen 1,53 %0.

Eigenschaften. Das Buchekernöl (kalt gepreßt) ist hellgelb und klar, von einem charakteristischen Geruch und milden Geschmack; das heißgespreßte Öl hat einen herben, etwas scharfen Geschmack; mit dem Alter nimmt jedoch die Schärfe ab, und das Öl bekommt allmählich einen milden Geschmack. Die Schärfe des Geschmacks kann dem Öle durch starkes Waschen mit kaltem Wasser genommen werden.

Physikalische und chemische Konstanten des Buchekernöles

Spezifisches Gewicht bei 15 ° C	Erstarrungs- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Maumené- probe ° C	Refraktion im Oleore- fraktometer	Autor
0,9225	—16,5 bis —17,5					_	Schädler
0,9225	<del> 17</del>	_		_			Chateau
0,920							Schübler
0,9205		—					Massie
$\substack{0,9220 \text{ bis} \\ 0,9225}$	— 17 bis — 17,5	191196	111,2		6365	_	De Negri. Fabris
		196,3	104,4	95,16			Girard
	_		120,1				Wijs
-	*	· —	108,72	_			Sani
	_	_			65		Maumené
		_	-			+16,5  bis +18,0	Jean

P. Farup, Arch. d. Pharm. 242, 17 (1904); Chem. Revue d. Fett- u. Harzind. 11, 107 (1904).

Physikalische und	chemische Konstanten	$\operatorname{der}$
Fettsäuren	des Buchekernöles	

Erstarrungs- punkt ° C	Schmelzpunkt	Jodzahl	Autor
17	24		Girard
	23	114	De Negri u. Fabris

Zusammensetzung. Das Öl besteht hauptsächlich aus Olein neben geringen Mengen Palmitin und Stearin; sein Gehalt an freien Fettsäuren ist sehr gering.

Das Buchekernöl wird durch Salpetersäure gelblich gefärbt, durch rauchende Salpetersäure gelbrot, wobei sich erst nach 24 Stunden eine geringe Elaidinabscheidung zeigt. Schwefelsäure färbt das Öl gelblich, rot bis dunkelrot, die rote Färbung ist jedoch nicht so haltbar. Chlorzink ruft eine charakteristische fleischrote Färbung bei gleichzeitiger Verdickung hervor.

Verwendung. Das aus geschälten Samen durch kalte Pressung gewonnene Öl findet zu Speisezwecken Verwendung. Die in der Wärme gepreßten ungeschälten Kerne liefern ein gutes Brennöl.

## Daphneöl

Vorkommen. Die Samen von Daphne Gnidium, Semen Coccognidii, eines Seidelbastes liefern 36-37% eines grünlichgelben Öles.

Physikalische und chemische Konstanten des Daphneöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Verseifungszahl	Jodzahl	Azetylzahl	Autor
0,9237	196—197	125,9—126,3	17,6	W. Peters

Zusammensetzung. Die festen Fettsäuren des Daphneöles bestehen aus Palmitinsäure und Stearinsäure; die flüssigen Fettsäuren sollen außer Ölsäure und Linolsäure auch Linolensäure und Isolinolensäure enthalten.

Das Öl gehört zu den trocknenden Ölen. Die Elaidinreaktion gibt es nicht.

# Kürbiskernöl. Kürbissamenöl

Huile de courge. — Pumpkin seed oil. — Olio di zucca

Vorkommen. In den Samen von Cucurbita pepo Linn., gemeinem Kürbis oder Feldkürbis, der aus dem Orient stammt und in Südrußland und Ungarn kultiviert wird, ist das Kürbiskernöl enthalten. Der ganze Samen enthält  $25-37\,\%_0$ , die Kerne etwa  $48\,\%_0$  Öl.

Darstellung. Das Öl wird durch kaltes und warmes Pressen, sowie durch Extraktion mit verschiedenen Fettlösungsmitteln gewonnen. So fand Graham bei der Extraktion der Kerne  $25\,\%$ , J. Schumow  $35\,\%$ , Öl, während H. Strauß bei der Anwendung verschiedener Extraktionsmittel aus den ganzen Samen im Durchschnitt  $37\,\%$  und aus den Kernen  $47,7\,\%$  Öl erhalten hat.

Eigenschaften. Das aus geschälten Samen durch Kaltpressen erhaltene Öl hat eine grünliche Farbe mit schwach roter Fluoreszenz, ohne Geruch und von angenehmem süßlichem Geschmack. Das aus den zerkleinerten ungeschälten, auf 80—90°C erwärmten Samen durch Auspressen gewonnene sogenannte technische Öl ist zähflüssig, von bräunlichgrüner Farbe und zeigt im reflektierten Lichte eine tiefrote Farbe. Das Öl löst sich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in 20 Teilen absoluten Alkohols.

Physikalische und chemische Konstanten des Kürbiskernöles

-	ACW ICH b	$\stackrel{\text{Er-}}{\circ} \text{starrungs-} \\ \text{punkt}$	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Azetylzahl	Refrakto- meter- anzeige im Butterrefr. bei 25 ° C	Autor
15	0,9231	<b>—</b> 15						Schädler
15,5	0,9197bis	_	192,5 bis		_		_	Graham
	0,9208		195,2					
15	0,9230 bis			122,8 bis	-		70,0-72,5	Poda
	0,9250		190,2	130,7				
20	0,9230	<del></del>	188,7	113,4	96,2	27,2		Schattenfroh
	_		_	120,5	_			Strauß
	_		_	121,0	_	_		Hübl
			_	121,5		_		Henriques

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Kürbiskernöles

Erstarrungs- punkt ° C	Schmelzpunkt	Mittleres Molekular- gewicht	Autor
24,5			Schädler
<u> </u>	26,5—28,5 Anfangs- punkt 28,4—29,8 End- punkt	} _	Poda
		284,7	Schattenfroh

Zusammensetzung. Das Kürbiskernöl enthält nach Graham, der zwei Ölproben, eine durch Extraktion gewonnene und ein Handelsmuster, untersucht hat, 9,87% und 1,76% freier, auf Ölsäure berechneter Fettsäuren. Dagegen beträgt der Gehalt an freien Fettsäuren in einer von Schattenfroh untersuchten Ölprobe 0,64%.

Das Ölzeigt große Trockenfähigkeit, es trocknet an der Luft zu einer gelblichen durchsichtigen Haut ein.

Gegen die gewöhnlichen Bleichmittel verhält sich das Öl sehr indifferent. Strauß's Versuch, ein durch Pressen aus gemahlenem Samen gewonnenes Öl nach dem Erwärmen desselben auf 80—90° C mittels konzentrierter Schwefelsäure, sowie Chlor, Ozon und schwefliger Säure zu bleichen, ist erfolglos geblieben. Dagegen lieferte ein mehrmaliges Behandeln des Öles mit Natronlauge zwar ein helles Öl, doch traten durch die dabei stattfindende Verseifung bedeutende Verluste ein, so daß dieses Verfahren nicht rationell erscheint.

Verwendung. Das aus den geschälten Samen gewonnene Öl wird als Speiseöl verwendet, die geringeren Sorten dienen zu Beleuchtungszwecken.

Eine Verfälschung mit Baumwollsamenöl läßt sich nach Poda<sup>1</sup>) durch die Halphensche Reaktion nachweisen, Leinöl durch die hohe Jodzahl, Sesamöl durch die Baudouinsche Reaktion.

### Kurkasöl

Huile de pignon d'Inde. — Curcas oil, Purging nut oil. — Olio di curcas

Vorkommen. Dieses Öl wird aus den Samen der Purgiernuß, Brechnuß, von Jatropha curcas L., eines in Indien einheimischen und in Afrika und Südamerika kultivierten Purgierbaumes, gewonnen.

Eigenschaften. Die abgeschälten Samen enthalten etwa 40—45 % eines anfangs farblosen, dann beim Stehen an der Luft goldgelben Öles von anfangs mildem, dann kratzendem Geschmacke und einem unangenehmen charakteristischen Geruche. Dieser Geruch und die stark purgierenden Eigenschaften — 10 bis 12 Tropfen entsprechen 30 g Rizinusöl — können das Kurkasöl charakterisieren.

Das Öl löst sich in Alkohol (2,17 Teile in 100 Teilen) und Petroläther, ist unlöslich in kaltem Eisessig. Es unterscheidet sich vom Rizinusöl durch seine geringere Dichte, geringere Löslichkeit in Alkohol, ferner durch die Löslichkeit in Petroläther und durch die höhere Jodzahl.

<sup>1)</sup> Poda, Zeitschr. Unters. Nahr. u. Genußm. 1, 625 (1898).

## Physikalische und chemische Konstanten des Kurkasöles

								_	_			
_	fisches vicht	• Erstarrungs-	Verseifungszahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Azetylzahl	Maumené- O probe	Og. Refraktion	ım Butter- refraktometer	Brechungs- exponent bei 25 ° C	Autor
15	0,920	-	210,2	100,9	_			_				De Negri, Fabris¹)
15	0,915		_	_			_					Arnaudon, Ubaldini <sup>2</sup> )
75	0,915	-12						_			_	Schädler
15		-8				!		_	_	_		Girard
15	0,911	1	230	127	87,9	0,65						Horn
15 $15,5$	0,9192 $0,9204$		193,2	98,3	1	0,55		-{	$\begin{vmatrix} 25 \\ 40 \end{vmatrix}$	65 56,6	} —	Lewko- witsch
15,5	0,9203			_		_		-	_		_	Peckolt
15	bis 0,9224 0,9199 bis 0,924		197 bis 203,6	107,9 bis 110,4		_			_		1,4681 bis 1,4689	Klein
		_	198,35 bis	1	t .	_	-	_	-	_		Nieder- stadt
_	_	-	203,0	-		_	_	65 bi		_		Archbutt

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Kurkasöles

Erstarrungs- punkt	Schmelzpunkt	Jodzahl	Autor		
28,6	—	105,05	Lewkowitsch		
25,7—26,5	29,5—30,5		Klein		
—	24—26		De Negri u. Fabris		

<sup>1)</sup> De Negri und Fabris, Annal. del Lab. chim. centr. delle Gabelle 1891, 221.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Arnaudon und Ubaldini, Annal: del Lab. chim. centr. delle Gabelle 1893, 934.

Zusammensetzung. Das Kurkasöl enthält nach Lewkowitsch<sup>1</sup>)  $8,5\,^{\circ}/_{\circ}$ , nach Archbutt  $0,7\,^{\circ}/_{\circ}$ , nach Klein in 5 untersuchten Proben  $0,57-4,96\,^{\circ}/_{\circ}$  und nach Niederstadt in einer Probe  $22,9\,^{\circ}/_{\circ}$  freier, auf Ölsäure berechneter Fettsäuren.

Das Öl besteht aus den Glyzeriden der Palmitinsäure, Stearinsäure, Myristinsäure, Ölsäure und Linolsäure. Die festen Fettsäuren sind nach Klein²) in Höhe von etwa 10% vorhanden. Das Vorhandensein der Rizinolsäure konnte Klein nicht bestätigen. Die von Bouis beobachtete Isocetinsäure hat sich als ein Gemenge von Palmitinsäure und Myristinsäure erwiesen.

Die Menge der unverseifbaren Bestandteile beträgt nach Lewko-witsch 0,5-0,58%. Das Öl enthält auch geringe Mengen flüchtiger Fettsäuren. Beim Stehen bei etwa 12°C scheiden sich geringe Mengen fester Glyzeride ab.

Verwendung. Das Kurkasöl brennt sehr gut ohne Geruch und ohne Rauch, ferner liefert es eine schöne feste Seife und seine Anwendung als Brennöl, sowie zur Seifenfabrikation ist daher ziemlich bedeutend. Oft dient es auch als Schmieröl; es wird aber von Archbutt zu diesem Zwecke nicht empfohlen, da es sich in 24 Stunden verdickt.

#### Krotonöl

Huile de croton. — Croton oil. — Olio di crotontiglio

Vorkommen. Das Krotonöl ist in den Samen von Croton tiglium L., Tiglium officinale, den zu den Euphorbiaceen gehörenden Granatillbaum, Purgierbaum enthalten, der an der Malabarküste einheimisch ist und im südlichen Asien, im indischen Archipel und in China kultiviert wird. Der Ölgehalt der Samen, die unter dem Namen Grana Tiglii, Purgierkörner oder Granatillkörner bekannt sind, beträgt etwa 50%.

Darstellung. Die Samen liefern beim kalten Pressen ca. 25%, beim Warmpressen etwa 30%, durch Extraktion mit Äther, Schwefelkohlenstoff entsprechend mehr Öl.

Eigenschaften. Das Öl ist bernsteingelb, orangegelb oder braungelb, von sehr dickflüssiger Konsistenz, je nach seinem Alter, von unangenehmem, eigentümlichem, ranzigem Geruch und anfangs mildem Geschmacke, brennt aber hinterher auf der Zunge, bildet auf der Haut Bläschen und ist ein drastisches Purgiermittel. Es ist in Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich, löst sich auch in 36 Teilen absoluten Alkohols; Ölsorten, die durch Extraktion mit Alkohol dargestellt werden, mischen sich mit diesem in jedem Verhältnis.

Lewkowitsch, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1898, 211.
 Klein, Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 1012 (1898).

Physikalische und chemische Konstanten im Krotonöl

		ģ	S.		<u> </u>	, 0	R	efrakt	ion im	
	rifisches wicht	Er- starrungs- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl		itter- rakto-	Oleo- refrakto-	Autor
	, 10110	star p	rsei	Jod	ehn	Reic Keiß Ze	10	neter	meter	
bei OC		o C	Ve				bei o C		bei 22 ° C	
15	0,942	-16							- }	~
15	0,950					_			- }	Schädler
	(altes Öl)							40	,	Tambarritash
15,5	0,9375	_	210,3	101,7 bis	88,9 bis	13,3 bis	40	68	_	Lewkowitsch
	$\substack{\text{bis}\\0,9428}$		bis 215	104,7	89,1	13,6				
		-7	192,4	108						Javillier
			bis	bis						
			194,5	109						Wiic
				106,6 bis			-	_		Wijs
				109,1						
15	0,9437	1	01 7 0	1		10.1	27	77,5	35	Dulière¹)
100	0,8874	}-	215,6			12,1	21	11,5	3.9	Danielo )

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Krotonöles

Erstarrungs- punkt	Verseifungs- zahl	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl	Azetyl- zahl	Autor
18,6—19	_				Lewkowitsch
	201,0	278,6		_	${f Benedikt}$
	_	111,2—111,8	_		Dulière
-				8,5	Benedikt u. Ulzer

Zusammensetzung. Die chemische Zusammensetzung des Krotonöles weicht von der anderer Öle so stark ab, daß seine Unterscheidung von allen anderen Ölen mittels der quantitativen Methoden sehr leicht ist.

Das Krotonöl besteht aus folgenden teils in freiem Zustande, teils an Glyzeride gebundenen Fettsäuren: Palmitinsäure, Stearinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Valeriansäure (Isobutylameisensäure), Buttersäure, Essigsäure, Ameisensäure, Ölsäure und Tiglinsäure. Die Anwesenheit einer ungesättigten, nicht flüchtigen Krotonölsäure — das purgierende Prinzip des Öles — die sich von der Ölsäure durch die Alkohollöslichkeit ihres Barytsalzes unterscheidet, wird von manchen Autoren in Abrede gestellt. Das purgierende Prinzip des Krotonöles

<sup>1)</sup> Dulière, Annal. Pharm. 1899, 5.

wird von Dunstan und Bolle<sup>1</sup>) nicht in der hypothetischen Krotonölsäure gesehen, sondern in einer von ihnen isolierten, harzartigen Substanz von stark blasenziehenden Eigenschaften, von der empirischen Formel  $C_{13}\,H_{18}\,O_4$ . Diese Substanz bildet eine spröde, hellgelbe Harzmasse, die in Wasser, Petroläther und Benzol fast unlöslich, in Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich ist. Sie besitzt weder saure, noch basische Eigenschaften und wird durch Kochen mit Alkalien zersetzt, wobei ein Gemisch von Säuren entsteht und die blasenziehenden Eigenschaften verschwinden.

Das Krotonöl gehört zu den schwachtrocknenden Ölen, es verdickt sich beim Stehen an der Luft nur wenig und gibt keine Elaidinreaktion, woraus folgt, daß keine Ölsäure vorhanden ist. Es dreht nach Peter die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts, nach Rakusins Angabe um 14 bis 16,4 Sacharimetergrade.

Eine etwaige Verfälschung des Krotonöles mit Rizinusöl wird sich durch ein höheres spezifisches Gewicht, niedrigere Jodzahl und eine bedeutend höhere Azetylzahl erkennen lassen.

Durch folgende Reaktionen läßt sich ein Zusatz von Rizinusöl und anderen Zusätzen leicht nachweisen.

Behandelt man Krotonöl in Gegenwart von Salpetersäure mit granuliertem Kupfer, wird es nur dickflüssig und etwas heller; die Gegenwart von Rizinusöl gibt sich durch Erstarren der Masse — Rizinelaidin — zu erkennen (Schädler).

Beim Auflösen von Schwefelsäure in Krotonöl färbt sich dieses dunkler, bleibt aber kurze Zeit klar; in Gegenwart von fremden Ölen wird die Mischung sofort bedeutend dunkler, trübe und undurchsichtig.

Die Anwesenheit von Rizinusöl läßt sich auch nach Maupy²) dadurch nachweisen, daß man das zu untersuchende Krotonöl in einer Silberschale mit Ätzkali erhitzt, wobei sich Rizinusöl durch den Geruch des dabei gebildeten Oktylalkohols verrät.

#### Gartenkressensamenöl

Huile de cresson alénois. - Garden cress oil. - Olio di crescione

Vorkommen. Die Samen der Gartenkresse, Lepidium sativum, enthalten 50—60% eines dem schwarzen Senföle ähnlichen fetten Öles, sie liefern aber auch bei der Destillation ein flüchtiges, lauchartiges Öl.

Eigenschaften. Das fette Öl hat einen eigentümlichen, unangenehmen Geruch und Geschmack und eine orangegelbe Farbe, die bei den durch Extraktion gewonnenen Ölen dunkler ist als bei den gepreßten Ölen; die durch Extraktion gewonnenen Öle unterscheiden sich von den gepreßten auch durch ihren intensiveren Geruch.

Dunstan und Bolle, Pharm. Journ. 55, 5 (1895).
 Maupy, Journ. Pharm. Chim. 29, 362 (1894).

Physikalische und chemische Konstanten des Gartenkressenöles

	zifisches ewicht	• Erstarrungs- O punkt	$\overline{ m Verseifungs}$	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	o Maumené- ○ probe	Viskosität, Sekunden bei 70° F	Refraktometer- anzeige bei 40° C	Brechungs- exponent bei 40° C	Autor
15	0,924	-15									Schädler
15	0,920	_	178	108 bis		_	92 bis	_	_		De Negri u. Fabris
				108,8			95				
$\frac{15,5}{15,5}$	0,9210 bis		181,5 bis	bis	95,57	0,22 bis		321,6	60,5	1,4622	Crossley u. Le Sueur
	0,9221		183,8	118,4		0,44					Wijs <sup>1</sup> )
20	0,9212		186,4	133,4							2)
20	0,9221		185,6	139,1		-		_			1

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Gartenkressenöles

Schmelzpunkt	Säurezahl	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl	Autor
16—18 20—21	 193,4	 290	111,4 144,9	De Negri u. Fabris Wijs¹)
	193,0	291	137,7	, 2)

Zusammensetzung. Der Gehalt des Gartenkressenöles an freien, auf Ölsäure berechneten Fettsäuren beträgt nach Crossley und Le Sueur  $2,66\,^{\circ}/_{\circ}$ , nach Wijs  $0,56\,^{\circ}/_{\circ}$  in einem gepreßten und  $0,51\,^{\circ}/_{\circ}$  in einer extrahierten Ölprobe.

Wijs machte die Beobachtung, daß beim Verseifen des Gartenkressenöles der charakteristische Geruch verschwindet und einem unangenehmen, fischartigen Geruch Platz macht, und zwar stärker bei den extrahierten als bei den gepreßten Ölen. Der ursprüngliche Geruch kehrt aber wieder etwas verändert zurück, wenn man die freien Fettsäuren abscheidet.

Das Gartenkressenöl gehört zu den langsam trocknenden Ölen. Verwendung. Es findet in der Seifenfabrikation und zu Beleuchtungszwecken Verwendung.

depreßtes Öl.Extrahiertes Öl.

#### Ravisonöl

Huile de Ravison. — Ravison oil. — Olio di ravizzone

Vorkommen. Die südrussischen Rübsamen einer Art wilder Brassica campestris enthalten 33—40 % des unter dem Namen "Ravisonöl" bekannten Öles.

Physikalische und chemische Konstanten des Ravisonöles

	· ·									
	ifisches wicht	• Erstarrungs- O punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	• Maumené- O probe	refr me	tter- akto- eter- zeige	Oleo- refrakto- meter- anzeige	Viskosität Sekunden bei 70°F	Autor
15	0,9175 bis 0,921							_		Cloëz
15	0,918 bis 0,920		_	_						Itallie
15,5	0,9183 bis 0,9217		177,9 bis 179,3	bis	bis					Archbutt u. Deeley
15,5	0,9179	_	177,2	117,4	_	20 25	$74 \\ 71,5$	} -	334 bis 352	Lewkowitsch
		8	174	105	45	_		+18 bis +25	1	Jean
-	_	-	<del>-</del>	101,4	_	-				Tortelli u. Ruggeri
_	_	_			_	-		+16 bis +20		Pearmain

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Ravisonöles

Spezifisches Gewicht bei 100°C	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Autor		
0,8802	126,1		Archbutt u. Deeley		
	—	124,2	Tortelli u. Ruggeri		

Zusammensetzung. Die Säurezahl des Ravisonöles schwankte in den von Archbutt und Deeley untersuchten Proben zwischen 4,8 und 12, die Menge der unverseifbaren Bestandteile zwischen 1,45 und 1,66%. Eine Probe enthielt 0,79% Arachinsäure vom Schmelzpunkte 70,4% C.

Die Trockenfähigkeit des Ravisonöles ist stärker als beim Rüböl.

#### Luffaöl

Huile de Luffa. — Luffa seed oil.

Vorkommen. Dieses in den Samen von Luffa aegyptica enthaltene Öl hat eine dunkelrotbraune Farbe und wird als Speiseöl, sowie zu medizinischen Zwecken benutzt.

Physikalische und chemische Konstanten des Luffaöles

U							
Spezifisches Gewicht bei 15,5°C 15,5°C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Refraktion im Butter- refraktometer bei 40°C	Brechungs- exponent bei 40 ° C	Autor
0,9254	187,8	103,51	94,8	1,43	62	1,4660	Crossley u. LeSueur

Der Gehalt des Öles an freien Fettsäuren betrug in einer von Crossley und Le Sueur untersuchten Probe  $7,25\,^0/_0$  auf Ölsäure berechnet.

## Sekuaöl. Nhandirobaöl

Vorkommen. In den Samen von Feuillea cordifolia Vell., Feuillia, einer Schlingpflanze Brasiliens, sind etwa 60% eines gelben, klaren Öles resp. Fettes von butterartiger Konsistenz, geruchlos oder mit einem etwas an Rindschmalz erinnernden Geruche und mildem Geschmacke.

Das Sekuaöl hat ein spezifisches Gewicht von 0,9309 und schmilzt bei 21°C (Hanausek<sup>1</sup>)).

Das Öl wirkt purgierend und wird als Brennöl verwendet.

### Mukunaöl

Vorkommen. Dieses Öl wird aus den Samen von Mucuna capitata Dc., einer in Niederländisch-Indien den Namen "Bengock" führenden Leguminose, durch Extraktion mit Petroläther gewonnen. Die Samen enthalten  $2.08\,\%$ o des gelben Öles.

Physikalische und chemische Konstanten des Mukunaöles

r nysikanische und chemisene menatere									
	Spezifisches Gewicht	• Erstarrungs- O punkt	Schmelz- Opunkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Refraktion im Butterrefrakto- meter bei 25°C	Autor	
Aus frischen Samen Aus 2 Monate alten Samen	0,865	3,5	16	178,22 184,76	103,95 98,6	0,77	66,2	Driessen u. Mareeuw	
	1	ł	I	1 '	1	1	t	. ,	

<sup>1)</sup> Hanausek, Zeitschr. Österr. Apoth.-Ver. 15, 279 (1877).

Physikalische	und	chemische	Konstanten	der	Fettsäuren
•		des Muki	unaöles		

	Schmelz- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Azetylzahl	Autor
Aus frischen Samen	37	195,6	112,9	115,25	Driessen u.
Aus 2 Monate alten Samen.		187,7	107,53		Mareeuw

Zusammensetzung. Van den Driessen und Mareeuw<sup>1</sup>) fanden in einer von ihnen untersuchten Ölprobe einen auf Ölsäure berechneten Gehalt an freien Fettsäuren von 3,38%.

Das Öl besteht aus den Glyzeriden der Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Die hohe Jodzahl deutet aber auf die Gegenwart von stärker ungesättigten Säuren, sowie Oxysäuren.

#### Mabeaöl

Vorkommen. Dieses Öl wird aus den Samen von Mabea fistuligera Mart., einer Euphorbiacee, gewonnen.

Eigenschaften. Die frischen Samen enthalten 22,23 % eines orangeroten Öles vom spezifischen Gewichte 0,9665 bei 25 % C.

Das Mabeaöl steht dem Rizinusöl sehr nahe, wie aus dem hohen spezifischen Gewichte zu ersehen ist.

#### Owalaöl

Vorkommen. Grains d'Owala, Owala-Bohnen der Pentaclethra macrophylla Benth, einer in Afrika heimischen Mimose, liefern bei der Extraktion mit Äther 30,4% eines schwach gelblichen Öles von angenehmem, hinterher kratzendem Geschmacke und angenehm aromatischem, etwas stechendem Geruche. Die geschälten Kerne enthalten 41,6% Fett. Das Gewicht der Samenschale beträgt etwa  $^{1}/_{5}$  des Gesamtgewichtes der Samen.

Das Öl löst sich leicht in fast allen organischen Lösungsmitteln und scheidet beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur einen weißen, flockigen Niederschlag aus.

(Physikalische und chemische Konstanten des Owalaöles und der Fettsäuren s. Seite 143.)

Eine Ölprobe enthielt  $3,63\,\%$  freier Fettsäuren (auf das mittlere Molekulargewicht berechnet) und  $0,54\,\%$  unverseifbarer Bestandteile.

Verwendung. Es findet als Speiseöl, Maschinenöl und in der Seifenfabrikation Verwendung.

<sup>1)</sup> Van den Driessen und Mareeuw, Pharm. Weekblad 43, 202 (1906).

Physikalische und chemische Konstanten des Owalaöles

-	zifisches ewicht	e Erstarrungs- O punkt	o Schmelz- O punkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Azetylzahl	• Maumené- O probe	Refraktion im Butterrefraktom. bei 40°C	Brechungsindex bei 40 ° C	Autor
25	0,9119	18–19	+8	186	99,3	95,6	0,6	37,1	<b>10</b> 0	59,2	1,4654	Wedemeyer <sup>1</sup> )
100	0,8627 bis			182 bis	bis	94,2 bis	-	—			_	;;
	0,8637			185	' '	95,7						
			_	-	87,67			_			_	,,

## Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Owalaöles

Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt ° C	Säurezahl	Autor
52,1	53,9	185,7	Wedemeyer
	52,4-53,4		"
	50,15		"

#### Hirseöl<sup>2</sup>)

Huile de millet, de mil. - Millet seed oil

Vorkommen. Das geschälte Korn der Hirse (Fennich, Fench), Panicum miliaceum L., enthält nur  $4.3\,^{\rm o}/_{\rm o}$  Öl, da der größte Teil des Öles sich am Keimblatt ablagert.

Darstellung. Die fabrikmäßige Reinigung der Hirse geschieht in der Weise, daß zusammen mit den Hülsen auch die Keimblätter entfernt werden, und man erhält auf solche Weise aus den Abfällen  $18-25\,^{\circ}/_{\circ}$  Öl.

Zusammensetzung. Die chemische Zusammensetzung des Hirseöles ist noch unbekannt. Das Öl scheidet beim Stehen einen bei 285°C schmelzenden kristallinischen Körper aus, der bei der Oxydation eine Säure von an Gallussäure erinnernden Eigenschaften liefert.

#### Bonduknußöl

Bonduc nut oil, fever nut oil

Vorkommen. Die Samen von Cesalpina bonducella Roxb., einer Caesalpinee, enthalten ein bräunlichgelbes, klares Öl von ranzigem Geruch.

Wedemeyer, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13, 210 (1906); 14, 221 (1907).
 Chem. Ztg. Rep. 1906, 56.

Die von Niederstadt untersuchte Probe enthielt 4,9  $^{\rm 0}/_{\rm 0}$  freie, auf Ölsäure berechnete Fettsäuren.

Es wird als Brennöl und zu pharmazeutischen Zwecken verwendet.

## Chemische Konstanten des Bonduknußöles

Verseifungszahl	Jodzahl	Autor		
155,52—158,30	89,9	Niederstadt		

#### Kleesamenöl

Huile de trèfle. — Clover oil. — Olio di trifoglio

Vorkommen. Das Öl ist in den Samen des Klees, Trifolium, enthalten. Die Samen von Trifolium pratense perenne, Wiesenklee, Rotklee, geben bei der Extraktion mit Petroläther 11,1%, die Samen des Weißklees, Feldklees, Schafklees, Trifolium repens, liefern 11,8% Öl.

## Physikalische und chemische Konstanten des Kleesamenöles

	Säure- zahl	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Azetyl- zahl	Autor
Roter Klee .	1,63	189,9	124,3	93,62	3,3	7,7	Jones 1)
Weißer Klee	1,91	189,5	119,7	93,24	3,5	8,6	,,

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Kleesamenöles

	Säurezahl	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl	Autor
Roter Klee .	198,1	282,2	126,2	Jones
Weißer Klee	197,6	283,8	$122,\! 2$	27

Zusammensetzung. Die beiden Kleeöle sind einander in ihrer chemischen Zusammensetzung sehr ähnlich. Die festen Fettsäuren bestehen aus Palmitinsäure und Stearinsäure, die flüssigen aus Ölsäure und Linolsäure; unter den flüssigen Fettsäuren herrscht Ölsäure vor, besonders beim weißen Klee.

Der Gehalt des Öles an unverseifbaren Bestandteilen beträgt im Öl des roten Klees 0,19, in dem des weißen 0,16%.

<sup>1)</sup> Jones, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 10, 285 (1903).

#### Paranußöl

Huile de noix de Brésil. — Brazil nut oil. — Olio di noci del Brasile

Vorkommen. Das Öl wird aus den Samen (Paranüsse, brasilianische Kastanien) des in Brasilien wachsenden Parabaumes, Bertholletia excelsa (nach dem Chemiker Berthollet), gewonnen.

Eigenschaften. Die entschälten Samen enthalten 60—70  $^{\circ}$ / $_{\circ}$  eines blaßgelben, geruch- und geschmacklosen Öles, das sehr leicht ranzig wird und beim Stehen an der Luft "Stearin" ausscheidet.

Physikalische und chemische Konstanten des Paranußöles

Spezifisches Gewicht bei 15° C	Erstarrungs- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Maumené- probe ° C	Autor
0,9185	-1				Schädler
0,9170-0,9185	0-4	$193,\!4$	$106,\!22$	50-52	De Negri u. Fabris
Contraction .	_		90,6	_	Niederstadt

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Paranußöles

Erstarrungspunkt  OC	Schmelzpunkt  ° C	Jodzahl	Autor		
31,1—32,25		.—	Lewkowitsch		
	28—30	108	De Negri u. Fabris		

Zusammensetzung. Der Gehalt an freien Fettsäuren betrug in einer von Niederstadt¹) untersuchten Ölprobe 15,9 $^{\circ}$ / $_{\circ}$  auf Ölsäure berechnet. Das Paranußöl besteht aus den Glyzeriden der Palmitin-, Stearin- und Oleinsäure. Es ist in Äther und in kochendem Alkohol leicht löslich.

In Südamerika wird es zu Speisezwecken benutzt; die schlechteren Sorten werden zur Seifenfabrikation und als Brennöl verwendet.

#### Komuöl, Patavaöl

Huile de comou. — Comou butter

Vorkommen. Die Kerne der beiden Palmarten, Oenocarpus bacaba Mart. und Oenocarpus patava S. enthalten ein hellgelbes Öl, das sie beim Auskochen mit Wasser ausscheiden.

<sup>1)</sup> Niederstadt, Chem. Ber. 12, 144 (1902). Glikin, Fette und Lipoide. Bd. II.

## Physikalische und chemische Konstanten des Komuöles

Verseifungszahl Jodzahl		Reichertzahl	Hehnerzahl	Autor
169,1	96,5	1,2	95,7	Bassière 1)

# Physikalische Konstanten der Fettsäuren des Komuöles

Schmelzpunkt	Molekulargewicht	Autor	
19	289,1	Bassière	

Zusammensetzung. Die von Bassière untersuchte Probe enthielt 4,3 % freie, auf Ölsäure berechnete Fettsäuren, ferner 19 % Ölsäure und 10,4 % Glyzerin. Letztere Angaben bedürfen noch der Bestätigung.

Verwendung. Das Komuöl gehört zu den halbtrocknenden Ölen, es wird in der Kerzen- und Seifenfabrikation verwendet.

## Parapalmöl, Pinotöl, Parabutter

Huile d'Assay, Beurre d'Assay. — Pinot oil, Parabutter

Vorkommen. Die Kerne der gemeinen Kohlpalme oder Palmito, Euterpe oleracea Mart., die in Brasilien heimisch ist, enthalten das Parapalmöl.

Darstellung. Das Öl wird in der Weise gewonnen, daß man die Kerne zuerst zerkleinert und dann mit Wasser auskocht, wobei sich das

Öl auf der Oberfläche der Flüssigkeit ausscheidet.

Eigenschaften. In frischem Zustande stellt es ein klares, aromatisch riechendes und angenehm schmeckendes Öl dar.

Physikalische und chemische Konstanten des Parapalmöles und dessen Fettsäuren

Parap	almöl	Fettsäuren	Autor	
Verseifungszahl	Jodzahl	Schmelzpunkt ° C		
162,4	136	12	Bassière	

Zusammensetzung. Die von Bassière untersuchte 6 Monate alte Ölprobe enthielt 42 % freie, auf Ölsäure berechnete Fettsäuren. Die Fettsäuren des Parapalmöles sollen aus 52 % Ölsäure und 48 % festen Fettsäuren bestehen, was sich jedoch mit der Jodzahl des Öles nicht gut vereinbaren läßt.

<sup>1)</sup> Bassière, Journ. Pharm. Chim. (6) 18, 323 (1903).

Das Parapalmöl gehört zu den halbtrocknenden Ölen; auf Bleipulver verteilt, absorbierte es in 4 Tagen 4,5 % Sauerstoff.

Verwendung. Das Öl wird in frischem Zustande als Speiseöl verwendet.

## Sorghumöl

Vorkommen. Das Sorghumöl ist in den Samen von Sorghum cernuum, einer in Turkestan kultivierten Pflanze, enthalten.

Eigenschaften. Das Öl stellt eine gelbe vaselinartige Masse von einem charakteristischen Geruch dar.

Physikalische und chemische Konstanten des Sorghumöles

Spezifisches Gewicht bei 15 ° C	Schmelzpunkt	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Hehner- zahl	Autor
0,9282	39—40	172,1	98,89	2,1	96,1	Andrejew 1)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Sorghumöles

Schmelzpunkt	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Azetylzahl	Autor
43—44	101,63	148,08	9,64	Andrejew

Zusammensetzung. Das Sorghumöl besteht nach Andrejew hauptsächlich aus den Glyzeriden der Erukasäure und geringen Mengen Ölsäure, Rizinolsäure und Linolsäure. Von den flüchtigen Säuren sind Ameisen- und Valeriansäure nachgewiesen; wahrscheinlich sind auch Kaprinsäure und Laurinsäure enthalten. Es enthält außerdem 0,23 % Lecithin.

Das Öl gehört zu den langsam trocknenden.

## Daturaöl, Stechapfelöl

Huile de Datura. — Datura oil. — Olio di stramonia

Vorkommen. In den Samen des Stechapfels, Datura stramonium L., einer Solanacee. Der Fettgehalt der Samen beträgt nach Gérard 25%, während Holde durch Extraktion der lufttrocknen Samen mit Benzol 16,7% Öl erhalten hat.

Eigenschaften. Das Daturaöl ist grünlich bis bräunlichgelb und von einem eigenartigen Geruche.

<sup>1)</sup> Andrejew, Chem. Ztg. Rep. 1903, 283.

## Physikalische und chemische Konstanten des Daturaöles

Spezifisches Gewicht bei 25°C	· ·		Jodzahl	Autor	
0,9175	unter — 15	186	113	Holde	

Zusammensetzung. Die festen Fettsäuren des Daturaöles enthalten nach den Angaben von Gérard Daturinsäure  $C_{16}H_{33}$  · COOH, Palmitinsäure und eine bei 53—54°C schmelzende Säure, die ein oberhalb 286 liegendes Molekulargewicht hat. Ferner soll das Öl eine ungesättigte, leicht oxydierbare Säure enthalten. Nach Salkowski soll sich im Daturaöl auch Atropin (Daturin) finden, das er nur auf physiologischem Wege nachweisen konnte und zwar durch Injektionen, die eine Pupillenerweiterung hervorgerufen haben.

Das Daturaöl zeigt bei gewöhnlicher Temperatur schwache Trockeneigenschaften, und zwar wird es erst nach 35 Tagen teilweise fest und klebrig und trocknet erst dann vollständig ein. Bei 13stündigem Erhitzen einer dünnen Schicht von Daturaöl auf 50°C bildet sich eine

feste Haut.

Die Viskosität des Daturaöles, auf Wasser von 20°C bezogen, ist 9.

## Sicydiumöl

Vorkommen. Das Öl wird aus den Samen von Sicydium monospermum Cogn. gewonnen. Die Samen enthalten 29,95% Öl, das ein spezifisches Gewicht von 0,927 bei 22% Chat (Th. Peckolt)<sup>1</sup>).

## Kayaponiaöl

Vorkommen. In den Samen von Cayaponia caboda Mart., einer zu den Cucurbitaceen gehörenden Pflanze. Die Samen enthalten 13,66% Öl fester Konsistenz. Das spezifische Gewicht des Öles ist 0,9683 bei 20% C (Th. Peckolt).

#### Kinobaumöl

Dhak kino tree oil. — Pallas tree oil

Vorkommen. In den Samen des in Indien heimischen, zu den Leguminosen gehörenden Kinobaumes, Butea frondosa Roxb., Butea monosperma Taub., Erythrina monosperma Lam. Der Fettgehalt der Samen beträgt  $16,4\,^0/_0$ .

Eigenschaften. Das Kinobaumöl ist gelb und von salbenartiger Konsistenz.

Das spezifische Gewicht des Öles ist 0,917 bei 15  $^{\rm o}$  C. Die Fettsäuren schmelzen bei 45  $^{\rm o}$  C.

<sup>1)</sup> Th. Peckolt, Ber. deutsch. pharm. Gesellsch. 14, 308 (1904).

#### Dombaöl, Lorbeernußöl

Huile de Taman. — Laurel nut oil, Domba oil, Pinnay Pun

Vorkommen. Das Dombaöl, auch Njamplungöl, Tacamahacfett genannt, stammt aus den Samen des Gummiapfels, Schönblattes, der Guttiferee Calophyllum inophyllum L., eines in Asien, und an den Küsten Ostafrikas wachsenden Baumes.

Darstellung. Das Öl wird durch Pressen der getrockneten Samen gewonnen, die einen Ölgehalt von etwa 50—60% aufweisen.

Eigenschaften. Das Dombaöl hat eine gelbgrüne Farbe, einen schwachen, an Foenum graecum oder an Cumarin erinnernden Geruch und bitteren kratzenden Geschmack. Es ist in Äther, Petroläther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, löst sich nicht in absolutem Alkohol und Eisessig, die aber den größten Teil der grünen färbenden Substanz aufnehmen.

Physikalische und chemische Konstanten des Dombaöles

•	zifisches ewicht	Erstar- rungspunkt	• Schmelz- O punkt	Versei- fungszahl	Jod- zahl	Hehnerzahl	Reichert- MeißlscheZahl	Refraktion im Butter- refrakto- meter bei ° C	Autor
10	0,9400		_	199,99	62,3				van Itallie
16	0,9315	16—19	_	285,6 u. 196,4		90,85	2,07		Hooper
15	0,9428	+3	+8	196,0	92,8		0,13	76	Fendler
-		+4	+8	191,0	86,0		0,18		77

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Dombaöles

_	zifisches ewicht	• Erstarrungs-	Schmelz- O punkt	Verseifungszahl	Mittleres Mole- kulargewicht	Verseifungszahl der flüssigen Fettsäuren	Mittleres Mole- kulargewicht der flüssigen Fettsäuren	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fett- säuren	Azetylzahl	Autor
16	0,9237	1-	37,6					l			Hooper
20	0,8688	}	_								"
-			30								van Itallie
			bis								
			31								
		33	38	194,0	289,2	190,7	294,2	92,2	114,5	37,2	Fendler

Zusammensetzung. Die Säurezahl des Dombaöles betrug in einer von Fendler extrahierten Ölprobe 28,45. Die Fettsäuren bestehen hauptsächlich aus den Glyzeriden der Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure.

Bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur scheidet das Öl feste Glyzeride in größerer Menge aus.

Bei der Livacheschen Probe betrug die Sauerstoffaufnahme nach 18 Stunden . . .  $0.25^{0}/_{0}$  64 Stunden . . .  $2.32^{0}/_{0}$  40 . . .  $0.71^{0}/_{0}$  136 . . . .  $1.84^{0}/_{0}$ .

Verwendung. Wegen seiner Giftigkeit und des unangenehmen Geschmackes eignet sich nicht das Dombaöl zu Speisezwecken. Es findet in der Seifen- und Kerzenfabrikation, sowie als Brennöl Verwendung.

### Haferöl

#### Huile d'avoine. - Oats oil

Das Öl der Samen von Avena sativa ist dem Rüböl sehr ähnlich. Neben der Erukasäure, deren Menge etwa 65% der Gesamtfettsäuren des Haferöles beträgt, sollen auch flüchtige Fettsäuren und Oxyfettsäuren vorhanden sein.

## Öl der Früchte von Brucea antidysenterica Lam.

Vorkommen. In den Früchten von Brucea antidysenterica Lam, einer in Abyssinien heimischen Pflanze. Die Früchte werden in Abyssinien gegen Diarrhöe und Fieber angewandt, sie enthalten  $22,16^{\circ}/_{\circ}$  eines fetten Öles.

#### Physikalische und chemische Konstanten

Spezifisches Gewicht bei 18 ° C 18 ° C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Autor
0,9025	185,4	81,5	Power u. Salway¹)

Zusammensetzung. Dieses Fett besteht hauptsächlich aus Glyzeriden der Ölsäure, geringen Mengen einer starken ungesättigten Fettsäure, wahrscheinlich der Linolsäure, sowie größeren Mengen Palmitinsäure und Stearinsäure und wenig Essigsäure und Buttersäure. Unter den unverseifbaren Bestandteilen befindet sich ein Phytosterin  $C_{20}H_{34}O$  -  $H_2O$ , vom Schmelzpunkt 135—136°C. Der Gehalt des Öles an freien, auf Ölsäure berechneten Fettsäuren betrug in einer Probe  $1,16^{\circ}/o$ .

<sup>1)</sup> Power u. Salway, Pharmaceutical Journal (4) 25, 126 (1907).

## III. Nichttrocknende Öle

Die nichttrocknenden Öle enthalten neben festen Fettsäuren fast ausschließlich Ölsäure, keine Linolensäure und nur geringe Mengen Linolsäure, daher auch ihre niedrigere Jodzahl als bei den Ölen der zwei vorangehenden Gruppen. Einige der nichttrocknenden Öle zeigen bei höheren Temperaturen die Eigenschaften der trocknenden Öle, indem sie zähflüssig werden und sich verdicken. Was für chemische Veränderungen dabei stattfinden, wissen wir noch nicht. Die nichttrocknenden Öle geben ein hartes Elaïdin, woraus man auf ein Vorwiegen von Ölsäure schließen kann.

Von den festen Fettsäuren finden sich in den nichttrocknenden Ölen Palmitinsäure und Stearinsäure, in manchen auch geringe Mengen Arachinsäure, Lignozerinsäure u. a. vor.

#### Schwarzkümmelöl

Huile de nigelle. — Smal fennel oil. — Olio di nigella

Vorkommen. Die Samen von Nigella sativa, dem Schwarzkümmel, römischen Koriander, enthalten ein rotbraunes Öl von einem eigentümlichen intensiven Geruch.

Physikalische und chemische Konstanten des Schwarzkümmelöles

Spezifisches Gewicht bei 15 ° C 15 ° C	Versei- fungs- zahl	Jod- zahl	Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche Zahl	im Butter-	Brechungs- index bei 40 ° C	Autor
0,9248	196,40	116,20	88,83	5,40	58,5	1,4649	Crossley u. Le Sueur 1)

Crossley und Le Sueur fanden in einer Ölprobe  $24,46\,^{\circ}/_{\circ}$  freie als Ölsäure berechnete Fettsäuren.

Beim Stehen scheidet das Öl einen festen Anteil ab.

Verwendung. In Ostindien findet es zu Speisezwecken und in der Medizin Verwendung.

#### Kirschkernöl

Huile de cerisier. — Cherry kernel oil. — Olio di ciliegie

Vorkommen. Das in den Kirschsamen von Prunus cerasus L. enthaltene Öl hat eine goldgelbe Farbe, einen milden angenehmen Geruch und mandelartigen Geschmack, der sich durch das schnelle Ranzigwerden des Öles sehr bald verliert. Die Samen enthalten 30—36% Öl.

<sup>1)</sup> Crossley u. Le Sueur, Journ. Soc. Chem. Ind. 17, 992 (1898).

Physikalische und chemische Konstanten des Kirschkernöles

Spezifisches Gewicht bei 15 °C	Erstarrungspunkt	Versei- fungs- zahl	Jod- zahl	Maumené- probe ° C	Autor
0,923 0,9235—0,9238 0,9285	— 19 bis — 20 — 19 bis — 20 —	195 193.4	— 110 114,3	<u></u> 45	Schädler De Negri u. Fabris Micko
			113,2		Tortelli u. Ruggeri

## Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Kirschkernöles

Erstarrungs- punkt °C	Schmelz- punkt °C	Versei- fungs- zahl	Mittleres Molekular- gewicht	Tall	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Autor
15—17	19—21			114,3		De Negri u. Fabris
_	16—20,6	189	296,2 —	104,3	$\frac{-}{124,7}$	Micko <sup>1</sup> ) Tortelli u. Ruggeri

Das Kirschkernöl gibt bei Behandlung mit Bibers Reagens (s. Mandelöl) eine braune Färbung. Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1,4 färbt das Öl dunkelrotbraun. Nach de Negri und Fabris²) kommen im Kirschkernöl beträchtliche Mengen Blausäure vor.

Verwendung. Das kalt gepreßte Öl wird zu Speisezwecken verwendet, das heiß gepreßte Öl benutzt man zu Beleuchtungszwecken und zur Seifenfabrikation. Bei Verfälschung des Mandelöles kommt das Kirschkernöl nicht in Betracht, da es leicht ranzig wird.

## Kirschlorbeeröl

Huile de laurier cerise. — Cherry laurel oil. — Olio di lauroceraso

Vorkommen. Dieses Öl ist in den Kernen der Lorbeerkirsche, des Kirschlorbeerbaumes, Prunus laurocerasus L., des in Italien kultivierten Baumes, enthalten.

Eigenschaften. Es hat eine goldgelbe Farbe und einen an bittere Mandeln erinnernden Geruch. Es ist dem Kirschkernöl sehr ähnlich und enthält wie dieses bedeutende Mengen Blausäure.

1) Micko, Chem. Ztg. Rep. 1893, 78.

<sup>3)</sup> de Negri u. Fabris, Zeitschr. anal. Chem. 33, 558 (1894).

## Physikalische und chemische Konstanten des Kirschlorbeeröles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Erstarrungspunkt	Versei- fungs- zahl	Jod- zahl	Maumené- probe ° C	Autor
0,9230	— 19 bis — 20	194	108,9	44,5	De Negri u. Fabris

## Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Kirschlorbeeröles

Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Jodzahl	Autor
15—17	20-22	112,1	De Negri u. Fabris <sup>2</sup> )

## Katappaöl, wildes Mandelöl

Vorkommen. Das Öl stammt aus den Samen des Katappabaumes, indischen Mandelbaumes, Terminalia Catappa L. Der Fettgehalt der Samenkerne beträgt etwa 63,43%.

Eigenschaften. Das Katappaöl hat eine hellgelbe bis bräunliche Farbe, ist fast geruchlos und wird bei längerem Stehen dick unter Ausscheidung von Stearinsäure.

## Physikalische und chemische Konstanten des Katappaöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Erstar- rungs- punkt ° C	Schmelz- punkt	Säure- zahl	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Brechungs- exponent bei 20°C	Autor
0,9195	+7		4,1	185,7	77,0	1,4682	Grimme <sup>2</sup> )
0,9206	-	35		203,04	81,8	—	Hooper <sup>3</sup> )

## Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Katappaöles

Schmelzpunkt  ° C	Neutralisations- zahl	Jodzahl	Mittleres Molekular- gewicht	Brechungs- exponent bei 50 ° C	Autor
48-49	198,6	73,5	282,8	1,4492	Grimme

Zusammensetzung. Das Öl besteht aus den Glyzeriden der Stearinsäure und Ölsäure. Es enthält nach Grimme 93,95%, nach Hooper 95,2% Fettsäuren. Die Menge der unverseifbaren Bestandteile beträgt 1,87%.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) de Negri u. Fabris, Ann. d. Labor. chim. delle Gabelle **1891**, 173.
<sup>2</sup>) Grimme, Chem. Revue d. Fett- u. Harzind. **17**, 181 (1910).
<sup>3</sup>) Hooper, Chem. Revue d. Fett- u. Harzind. **13**, 283 (1906).

#### Kastanienöl

Vorkommen. In den Samen der Kastanien, Castanea vulgaris Lam. Die frischen Kastanien enthalten, nach Tomei¹), bei einem Wassergehalt von ca. 45% etwa 2% Fett, während das Kastanienmehl, nach den Angaben von Comte²), mit einem Wassergehalt von 12% 2,65 bis 2,85% liefert.

Die getrockneten Samen der Roßkastanien, Aesculus hippocastanum Linn., enthalten 7% eines durch die bitteren Substanzen der Kastanie verunreinigten Rohfettes. Dieses wird durch Petroläther in ein braunes, in Alkalien lösliches Harz und ein grünliches geschmackloses Öl getrennt. Die Ausbeute des Öles beträgt nach Laves etwa 6% des Samengewichtes.

Physikalische und chemische Konstanten des Kastanienöles

Spezifisches Gewicht bei 18°C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche- Zahl	Azetyl- zahl	Autor
0,9616	193,51 bis 194,14	81,65—82,05	85,8	6,43	44,46	Schroeder <sup>3</sup> )
		78,13—78,61 nach Entfernung des Unverseifbaren		_		27

#### Erdmandelöl

Huile de souchet comestible. — Cyperus oil

Vorkommen. Die Wurzelknollen der Erdmandel, Grasmandel, Cyperus esculentus, einer Cyperacee, enthalten etwa  $20^{\circ}/_{\circ}$  Öl.

Eigenschaften. Das Öl hat eine goldgelbe Farbe und einen angenehmen nußartigen Geruch und Geschmack und wird in Ägypten und Italien als feinstes Speiseöl verwendet.

Physikalische und chemische Konstanten des Erdmandelöles

Spezifisches Gewicht bei 15 ° C	Erstarrungspunkt ° C	Verseifungszahl	Jodzahl	Autor
0,924	unter 3			Schädler
	-	224,0—225,5	62,3	Niederstadt

Tomei, Staz. sperim agrar. ital. 37, 185 (1904).
 Comte, Journ. Pharm. Chim. (2) 22, 200 (1905).

<sup>\*)</sup> Schroeder, Arch. Pharm. 243, 628 (1905).

Zusammensetzung. In einer von Niederstadt untersuchten Ölprobe erwies sich der Gehalt an freien Fettsäuren zu 20,66% auf Ölsäure berechnet. Diese Probe muß von einem alten Öle stammen, sonst wäre seine Verwendung als Speiseöl bei dieser hohen Säurezahl kaum möglich. Auch zur Seifenfabrikation wird es gebraucht.

Das Erdmandelöl besteht aus den Glyzeriden der Ölsäure und Myristinsäure (Hell und Twerdomedow<sup>1</sup>).

### Ungnadiaöl

Vorkommen. Das hellgelbe dünnflüssige Öl wird aus den Samen der Ungnadia speciosa, einer in Texas einheimischen Sapindacee, gewonnen.

Das Öl besteht aus  $22^{0}/_{0}$  Palmitin und Stearin und etwa  $75^{0}/_{0}$  Olein.

Physikalische und chemische Konstanten des Ungnadiaöles

-	ezifisches Jewicht	Erstarrungspunkt bei °C	Versei- fungszahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Autor
15	0,9120	— 12	191—192	81,5—82,0	94,12	Schädler <sup>2</sup> )
100	0,8540					"

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Ungnadiaöles

Er	starrungspunkt °C	Schmelzpunkt  OC	Jodzahl	Autor	
***************************************	10	19	86—87	Schädler	

#### Lindensamenöl

#### Lime-tree seed oil

Aus den Lindensamen Tilia parvifolia, Tilia ulmifolia ist ein geruchloses Öl von augenehmem Geschmack isoliert worden. Die Samen enthalten bis zu 58% Öl, das an der Luft sehr schwer ranzig wird und bei — 12,5°C noch flüssig ist. Seine chemische Zusammensetzung ist noch nicht näher bekannt (Schädler)³).

<sup>1)</sup> Hell u. Twerdomedow, Chem. Ber. 22, 1742 (1889).

<sup>2)</sup> Schädler, Pharm. Ztg. 1889, 340.

<sup>5)</sup> Schädler, Technologie der Fette und Öle.

## Inoyöl, Pogaöl

Vorkommen. In den Inoykernen, den Samen von Poga oleosa. Die Samen enthalten etwa 60% Öl.

Eigenschaften. Das Öl hat eine hellgelbe Farbe, einen unangenehmen Geschmack und charakteristischen Geruch.

Physikalische und chemische Konstanten des Inoyöles

bei °C	pezifisches Gewicht	Verseifungs- zahl	Jourani		Reichert- Meißlsche Zahl	Autor
15 20	0,896 0,9091	184,49 188	89,75 93,0	93,0	1,45	— Edie¹)

Zusammensetzung. Der Gehalt des Öles an freien, auf Ölsäure berechneten Fettsäuren betrug nach Edie 28,2%.

Eine von Edie untersuchte Ölprobe schied beim Abkühlen über Nacht ca. 25% einer weißen festen Masse ab, deren Jodzahl 78,2 war, was auf die Anwesenheit einer beträchtlichen Menge ungesättigter Fettsäuren hinweist; der flüssige Anteil zeigte eine Jodzahl von 95,8.

### Pflaumenkernöl

Huile de prunier. - Plum kernel oil. - Olio di prugne

Vorkommen. In den Samen der Pflaume, Prunus domestica und Prunus damascana, ist das Pflaumenkernöl enthalten. Die Samen enthalten etwa 30% Öl, durch Pressen erhält man aber nur etwa 20%.

Eigenschaften. Das Öl ist hellgelb und hat einen angenehmen, mandelartigen Geruch und Geschmack.

Physikalische und chemische Konstanten des Pflaumenkernöles

Spezifisches Gewicht bei 15 ° C	Erstarrungs- punkt	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Maumené- probe ° C	Autor
0,9217	- 8,7				Schädler
0,9160	-5 bis -6	191 <b>,4</b> 8	100,4	4445	De Negri u. Fabris
0,9195		$191,\!55$	100,2	_	Micko
			93,3		Tortelli u. Ruggeri

<sup>1)</sup> Edie, Chem. Revue Fett- u. Harzind. 14, 58 (1907).

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Pflaumenkernöles

Erstar- rungspunkt ° C	Schmelz- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Mittleres Molekular-Jodzahl gewicht		Jodzahl der fiüssigen Fettsäuren	Autor
13—15	20-22	_		102		De Negri u. Fabris
	12,4—18,1	200,47	279,3	104,2		Micko
					98,6	Tortelliu.Ruggeri

Zusammensetzung. Micko fand in einer von ihm untersuchten Ölprobe die Säurezahl 0,55, was einem Gehalt an freien, auf Ölsäure berechneten Fettsäuren von  $0.28\,$ % entspricht.

Salpetersäure vom spezif. Gew. 1,40 färbt das Pflaumenkernöl orange. Das Reagens von Bieber (gleiche Teile konzentrierter Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure und Wasser) ruft eine rote Färbung hervor.

Verwendung. Es wird als Speiseöl und Brennöl benutzt; außerdem findet es in der Seifenfabrikation, Parfümerie, sowie zur Verfälschung als Ersatz von Mandelöl.

## Hartriegelöl

Huile de cornouiller. — Sanguinella oil, Dogwood oil. — Olio di Sanguinella

Vorkommen. Das gelblichgrüne Öl ist in den Samen des Hartriegels, Cornus sanguinea L., in einer Menge von 17-20% enthalten. Es wird zu Beleuchtungszwecken und in der Seifenfabrikation verwendet.

## Physikalische und chemische Konstanten des Hartriegelöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Erstarrungs- punkt ° C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Maumené- probe ° C	Autor
0,921	15	192,05	100,8	52	De Negri u. Fabris¹)

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Hartriegelöles

Erstarrungspunkt  OC	Schmelz- punkt ° C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Autor	
29—31	34—37	195,1	102,75	De Negri u. Fabris	

<sup>1)</sup> De Negri u. Fabris, Annali del Lab. Chim. delle Gabelle 1891-92, 181.

#### Eichekernöl

Huile de gland. - Acorn oil. - Olio di ghiande

Vorkommen. Die Eicheln von Quercus agrifolia liefern bei der Extraktion mit einem der Lösungsmittel ein dunkelbraunes fluoreszierendes Öl, das beim Stehen Stearin ausscheidet.

Physikalische und chemische Konstanten des Eichekernöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Erstarrungs- punkt	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Maumené- probe ° C	Brechungs- exponent	Autor
0,9162	10	199,3	100,7	60	1,4731	Blasdale <sup>1</sup> )

#### Pfirsichkernöl

Huile persique, de pêche. — Peach kernel oil. — Olio di pesco

Vorkommen. Das Pfirsichkernöl wird aus den Fruchtkernen von Amygdalus persica, Persica vulgaris durch Pressen in einer Menge von etwa 30% gewonnen. Die Samen enthalten ungefähr 35% Öl. Beim Stoßen und Pressen der Kerne darf kein Wasser angewendet werden, da die Samen Emulsin und Amygdalin enthalten.

Eigenschaften. Es ist ein klares dünnflüssiges Öl von gelber Farbe, von angenehmem, an Mandelöl erinnerndem Geruch und Geschmack. Dietrich gibt an, daß das frisch gepreßte Öl schwach nach Blausäure riecht.

(Physikalische und chemische Konstanten des Pfirsichkernöles s. Seite 159.)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Pfirsichkernöles

Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt	Ver- seifungs- zahl	Mittleres Mole- kular- gewicht	Jod- zahl	Jodzahl der flüssigen Fett- säuren	Azetylzahl	Autor
13—13,5 (Titertest)		205,0					Lewkowitsch
	35			94,1	—		De Negri u. Fabris
	10-18,9	200,9	278,8	101,9	_		Micko ·
		-	276,5		_	64	Benedikt u. Ulzer
				_	101,9	—	Tortelli u. Ruggeri

<sup>1)</sup> Blasdale, Journ. Soc. Chim. Ind. 17, 935 (1895).

a regard to the grant of the later to the later to the same of the same of the same of the same of the same of

Physikalische und chemische Konstanten des Pfirsichkernöles

Spezifisches		ungs-	Ver-		aumené- probe		anzei	ometer- ge im	
Ge	wicht	Erstarrungs punkt	seifungs- zahl	Jodzahl	meter meter		akto-	Oleo- refrakto- meter bei 22° C	Autor
bei °C		• C			° C	• C		bei 22°C	
15	0,918		191,1 bis 192,5	92,5-93,5	42–43		_		De Negri u. Fabris
15	0,9215		191,1	99,7		_			Micko
15,5	,		191,4	95,24		40	57,5		Lewko- witsch
15,5	0,9232	unter — 20	189,1		_			_	Maben
90	0,8899		163 bis 192,5	109,7 (frisches Öl)		25	67,2		
_			_	98,6 (älteres Öl)		25	65,7	-	K. Dietrich
			_	-		40	58,5		
_				_	—	50	52,2	)	
-		_		94,8	_	-			Tortelli u.Ruggeri
	_			110,1					Wijs
_	_		_	99,5	_	25	66,1		Beckurts u. Seiler
		_		_		25	66,5		Mansfeld
_	_	-	-	_	-	-	-	+7,5  bis +11,5	Pearmain

Zusammensetzung. Die Säurezahl einer von Lewkowitsch untersuchten Probe betrug 3,0. — Dietrich gibt einen Gehalt an freien Fettsäuren auf Ölsäure berechnet von 2,73—3,27%.

Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 färbt das Pfirsichkernöl zuerst gelblich braun, dann schmutzig orange.

Bei Zusatz von Bibers Reagens tritt eine pfirsichrote Färbung ein. Nach Lewkowitsch soll das Öl anfangs unverändert bleiben und erst nach 12 Stunden schwach rot werden. Micko beobachtete bereits nach einer Stunde eine hellbraune Färbung.

Verwendung. Das Pfirsichkernöl wird wie das Mandelöl angewandt und wird hauptsächlich zu dessen Verfälschung benutzt.

## Doranaöl

Vorkommen. Das Öl stammt aus dem Holze von Dipterocarpus glandulosus, einer Dipterocarpacee. Eigenschaften. Das Doranaöl ist dunkel gefärbt und harzig. Es wird als Heilmittel gegen Lepra und als Ersatz resp. zur Verfälschung von Gurjunbalsam verwendet.

#### Enzianöl

Vorkommen. Die Wurzel des Enzians, Gentiana lutea L., liefert bei der Extraktion mit Äther ein terpentinartiges, halbflüssiges Fett von scharfem bitterem Geschmack (Hartwich und Uhlmann)<sup>1</sup>).

#### Mandelöl

Huile d'amandes. — Almond oil. — Olio di mandorlo

Vorkommen. Das Mandelöl stammt aus den Samen des Mandelbaumes, Amygdalus communis L. = Prunus Amygdalus, einer in Marokko, auf den Kanarischen Inseln, in Portugal, Spanien, Frankreich, Italien, Sizilien, Syrien und Persien wachsenden Rosacee. Zur Gewinnung des Öles werden hauptsächlich bittere Mandeln, Prunus amygdalus var. amara, genommen, die ölreicher sind als die süßen; sie enthalten bis 55% old die süßen 38% old.

Darstellung durch Pressen oder Extraktion. Zum Pressen werden bittere und süße Mandeln genommen. Die Mandeln werden durch Schütteln auf einem Siebe vom Staube befreit, sorgfältig von den zerbrochenen Mandeln, die immer etwas ranzig sind, befreit, in einem Mörser zerkleinert und gepreßt. Das Pressen geschieht in der Kälte zweimal, die dritte Pressung, die ein minderwertiges Öl liefert, wird in der Wärme ausgeführt, wobei oft die Bruchstücke der Mandeln verwertet werden.

Bei der Verwertung der Rückstände, Mandelkleie, Mandelmehl, von der Darstellung des Bittermandelwassers zu kosmetischen Zwecken werden die bitteren Mandeln auf 6—8 Stunden in kaltes Wasser gelegt, abgeschält, bei etwa 25 °C getrocknet, dann gestoßen und gepreßt. Das Öl hat große Neigung zum Ranzigwerden.

Eigenschaften. Das Öl der süßen Mandeln ist von dem fetten Öle bitterer Mandeln nicht wesentlich verschieden; das fette Öl der bitteren Mandeln neigt mehr zum Ranzigwerden. Es ist kein bestimmter Unterschied zwischen beiden auf chemischem Wege festgestellt worden. Es stellt ein leichtflüssiges, klares, hellgelbes oder strohgelbes Öl dar, das einen sehr angenehm milden Geschmack und fast keinen Geruch hat. An der Luft wird es leicht ranzig und nimmt einen unangenehmen Geruch und Geschmack an, wobei sich das spezifische Gewicht erhöht. Diese leichte Ranzidität wird auf die Anwesenheit eines Fermentes, des Emulsins, zurückgeführt.

Das Mandelöl löst sich in 60 Teilen kalten und 15 Teilen heißen absoluten Alkohols. Beim Schütteln gleicher Teile Öl und Alkohol wird der Farbstoff und ein Teil des Öles von dem Alkohol aufgenommen,

<sup>1)</sup> Hartwich und Uhlmann, Arch. Pharm. 240, 474 (1902).

wobei das Öl entfärbt wird, während das aus der alkoholischen Lösung zurückbleibende Öl eine helle orangegelbe Farbe hat. In Äther, Chloroform usw. und in fetten Ölen ist das Mandelöl in jedem Verhältnis mischbar.

(Physikalische und chemische Konstanten des Mandelöles siehe Seite 162 und 163.)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Mandelöles

Erstar- rungs- punkt	Schmelz- O punkt	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Azetylzahl	Brechungs- index bei 60 º C	Autor
9,5 bis 10,1				_		_			Lewkowitsch
11,3 bis 11,8		-			—	_			77
5	14	_		_					v. Hübl
9,5 bis 10,1	_	bis	200,7 bis 207,6		_	101,7			Tortelli u. Ruggeri
11,3 bis 11,8	-	196,8 bis	203,1 bis 203,2	-	_	_	-		17 17
-	13–14				94,1 bis 95,5	-	-		De Negri u. Fabris
	13–14				94,1 bis 96,5	_	-		77 77
	-	-	204		_	_		1,4461	Thörner
	_		200,6	279,6					Tortelli u. Pergami
		_	_	277,8			5,8		Benedikt u. Ulzer

Zusammensetzung. Der Gehalt des Mandelöls an freien, auf Ölsäure berechneten Fettsäuren betrug in einer von Salkowski untersuchten Probe 0,75% und in mehreren von Lewkowitsch analysierten Proben zwischen 0,40 und 2,58%. Das Mandelöl besteht hauptsächlich aus Triolein und enthält nach Gusserow und Hehner und Mitchell kein Stearin. Farnsteiner ist es gelungen neben der Ölsäure auch Linolsäure nachzuweisen, indem er aus den Fettsäuren des Mandelöls Linolsäuretetrabromid, entsprechend 5,79% Linolsäure isolierte. Dies war auch vorauszusehen, da die verhältnismäßig hohe Jodzahl des Mandelöls (93—104) im Vergleich zu der des Trioleins (86,13) auf die Gegenwart anderer ungesättigter Fettsäuren neben Olein deuten.

Physikalische und chemische

			1 11 3 ~			
Spez	ifisches Gewicht	Erstarrungs- punkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Thermal- Maumené- probe
bei °C		• C				
bei °C   12   15   15   15   15   15   15   15	0,9168 0,9154 0,914—0,920 0,9183 0,917—0,920 0,9186 0,918—0,919 0,9164 0,919—0,919 0,9175—0,919 0,9175—0,919 0,9177—0,9186 ————————————————————————————————————	punkt  C	   195,4 183,3—207,6 188,6—194,98  190,5—191,5  189,5—191,7	96,65—103,6 102,5—104, 105,8 (Wijs 93—95,4 94,1—96,5 97,5 95,8—101,2 — — — 98,4 98,5 96,2—101	6	probe
	-		-  -	96,6—99 98,1 (Wij	,2 - s) -	  
	-  ·     –			_	-	52—54
-	_   _			_	-	_   _
-				_	-	_   _
-		_	_		-   -	
-	_	_	_	_		
	-   -		1	1	×	

Konstanten des Mandelöles

proben	R	efraktomete	ranzeige im			
Brom- thermal-	1	Sutter- ktometer	Oleo- refraktometer	Br	echungsexponent	Autor
probe			bei 22 ° C		ı	
° C	bei °C		1 001 22 0	bei °C		 
_						Mills u. Akitt
_						Allen
						Massée
	_					Chateau
_ _ _						Maben
				-		Valenta
	40	57-57,5		20	1,471—1,4715	Lewkowitsch
	40	56,5-57		20	1,4712-1,4714	77
		_		_		Visser
						De Negri u. Fabr
			_			
						Del Torre
20,6-21						Allen u. Brewis
	15,5	70,9		15,5	1,4728	Tolman u. Munso
					1,1,20	Schädler
						Girard
-						Tortelli u. Pergan
						Moore d. 1 ergan
-						Ulzer
	25	64-64,8				E. Dietrich
				66	1,4555	Thörner
				00	1,4000	Peters
-						
				_		Tortelli u. Rugger
				_		v. Hübl
				_		Wijs
		_				Beringer
	_		_	-		Thomson u. Dunla
						West-Knight
17,6	_					Maumené
20,25	_					Hehner u. Mitchel
<b>⊿∪,⊿</b> ⊍	05	-				Bromwell u. Maye
	25	64,8		-	-	Beckurts u. Seile
		-	+6			Jean
	_		+7	-		Bryn u. van Leen
		-	+8  bis +10,5		· .	Pearmain
-	- 1	-		20	1,40702-1,4709	Harvey

Baumwollsamenöl. Nach Lewkowitsch sollen aber diese Öle für die Verfälschung gar nicht in Betracht kommen.

Nußöl, Mohnöl, Baumwollsamenöl und Sesamöl werden durch die bedeutend erhöhte Jodzahl erkannt. Letztere werden auch mittels der Baudouinschen und Halphenschen Farbenreaktionen nachgewiesen.

Olivenöl erkennt man an dem höheren Schmelzpunkt der Fettsäuren und Erstarrungspunkt des Öles.

Verwendung. Das Mandelöl wird zu Parfümeriezwecken, zur Seifenfabrikation, es liefert eine sehr feste Seife, und in der Medizin verwendet.

## Karapaöl, Andirobaöl, Kundaöl

Huile de Carapa. — Carapa oil. — Olio di Andiroba

Vorkommen. Das Öl stammt aus den Samen von Carapa guajanensis = Carapa procera Aubl., des in Guyana, Kamerun, Senegambien, Brasilien und auf den Molukken wachsenden, zu der Familie der Meliaceen gehörenden Karapabaumes. Nach älteren Angaben sollen die Samen 55,25—57,26 % Öl liefern, während die neueren Untersuchungen einen Ölgehalt von nur 31,54 % ergeben.

Unter demselben Namen ist in Indien ein Öl bekannt, das aus den Samen von Carapa moluccensis Lam. = Carapa indica Juss. =

Xylocarpus granatum erhalten wird.

Darstellung. Die ganzen Früchte werden zuerst gekocht, an der Luft etwa 8—10 Tage gelüftet, dann entschält, zerkleinert und in Gefäßen der Sonnenwirkung ausgesetzt, wobei sich das Öl ausscheidet. Der Rückstand wird hierauf ausgepreßt. Das sogenannte Touloumaca-Öl wird erhalten, indem man die Früchte direkt entschält und der Sonne aussetzt.

Eigenschaften. Das Karapaöl ist von goldgelber Farbe, flüssiger Konsistenz bei gewöhnlicher Temperatur und hat einen bitteren Geschmack. Bei längerem Stehen trübt es sich.

(Physikalische und chemische Konstanten des Karapaöles s. Seite 167.)

Chemische und physikalische Konstanten der Fettsäuren des Karapaöles

	Er- • starrungs- • punkt (Titer)	o Schmelz- O punkt	Neutrali- sationszahl	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Jodzahl der festen Fettsäuren	Autor
Kalt gepreßt Warm gepreßt	35,45 36,15		192,4 192,0	291,5 292,1	107,4 108,0	16,56 17,87	Lewkowitsch
<b>.</b>		43—45	181,4	310,0	60		Grimme

Physikalische und chemische Konstanten des Karapaöles

		zifisches ewicht	Er. S starrungs-	。Schmelz- O punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Refraktion im Butter- refraktom.	Autor
Kalt gepreßt	$ \begin{array}{ c c } \hline 40 \\ 40 \\ \hline 15,5 \\ \hline 15,5 \end{array} $	0,9179 0,9272	12	15—36	197,1	75,67	3,53	54,5	Lewkowitsch1)
Warm gepreßt	$\begin{vmatrix} \frac{40}{40} \\ \frac{15,5}{15,5} \end{vmatrix}$		14	15—48	196,4	71,25	3,14		Lewkowitsch
	15	0,9238	8-9		201,2	56,8		-	Grimme <sup>2</sup> )

Zusammensetzung. Die Fettsäuren des Karapaöles bestehen aus Palmitinsäure und Ölsäure. In dem Öl soll man Strychnin nachgewiesen haben.

Verwendung. Dieses Öl wird in seiner Heimat als Brennöl, als Holzkonservierungsmittel und als Mittel gegen Insekten verwendet.

### Apeibaöl

Vorkommen. Das Öl stammt aus den Samen der in Südamerika heimischen Tiliacee, Apeiba Tibourbon Aubl.

Eigenschaften. Das Öl ist fett, von roter Farbe und angenehmem Geruch. Das spezifische Gewicht der untersuchten Probe war 0,908 bei 17.5° C (F. Hanausek)3).

## Bärlappöl, Lykopodiumöl

Vorkommen. In den Sporen des Bärlapps, Lycopodium clavatum L. in einer Menge von ca. 50%.

Eigenschaften. Das Öl ist von hellgelber Farbe und geruchlos. Es hat ein spezifisches Gewicht von 0,925 bei 15°C und erstarrt bei -22°C.

Zusammensetzung. Das Lykopodiumol besteht nach Schädler aus den Glyzeriden der Palmitinsäure, Ölsäure und Lykopodiumsäure.

### Täschelkrautsamenöl

Huile de Cresson. — Huile de thlaspi. — Cassweed seed oil

Vorkommen. In den Samen des Pfennig- oder Täschelkrautes, Thlaspi arvensis L. und Capsella Bursa Pastoris L. Der Ölgehalt der Samen beträgt 20 %; das Öl wird zu Beleuchtungszwecken angewandt.

Lewkowitsch, Chem. Revue d. Fett- u. Harzind. 16, 51 (1909). Grimme, Chem. Revue d. Fett- u. Harzind. 17, 179 (1910).

Hanausek, Zeitschr. österr. Apoth.-Vereins 18, 202 (1877).

## Öl von Aspidium Athamanticum

Vorkommen. Das Öl ist in dem Pannarhizom von Aspidium athamanticum in einer Menge von 3,4% enthalten.

Eigenschaften. Das Öl hat ein spezifisches Gewicht von 0,917 bei 15°C, erstarrt bei 2,3°C und schmilzt bei 11,5°C. Seine chemische Zusammensetzung ist noch nicht bekannt. (A. Altan)¹).

## Öl von Moquilla tomentosa

Vorkommen. In den Samen von Moquilla tomentosa Beuth, einer in Brasilien heimischen Rosacee. Die Samen enthalten 48,26% öl.

Eigenschaften. Das Öl hat eine stark dunkelbraune Farbe und ist sehr viskös.

Physikalische und chemische Konstanten des Öles von Moquilla tomentosa

Erstarrungs- punkt °C	Säurezahl	Verseifungs- zabl	Jodzahl	Brechungs- exponent bei 30°C	Autor
+14,5	18,3	196,5	81,5	1,4921	Grimme

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Öles von Moquilla tomentosa

Schmelz- punkt °C	Neutrali- sationszahl	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl	Brechungs- exponent bei 70°C	Autor
6467	183,9	305,4	102,4	1,4857	Grimme

Das Öl enthält nach Heckel<sup>2</sup>) 8,23% unverseifbarer Bestandteile.

## Öl von Acrocomia totai

Vorkommen. Das Öl befindet sich in den Samen einer in Amerika wachsenden Palme, Acrocomia totai Mart. Der Fettgehalt der Samen beträgt 58,9 %.

Eigenschaften. Das Öl ist von hellgelber Farbe, fast geruchlos und von angenehmem Geschmack.

<sup>1)</sup> A. Altan, Journ. pharm. et chim. (6) 18, 497 (1903).

<sup>2)</sup> Heckel, Les graines grasses nouvelles. Paris. 1902.

## Physikalische und chemische Konstanten des Öles von Acrocomia totai

Erstarrungs- punkt	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Brechungs- exponent bei 25° C	Autor
+8	15,1	188,3	26,9	1,4580	Grimme

## Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Öles von Acrocomia totai

Schmelz- punkt °C	Neutrali- sationszahl	Jodzahl	Mittleres Molekular- gewicht	Brechungs- exponent bei 30° C	Autor
28-30	191,4	191,4	293,4	1,4460	Grimme

Das Öl enthält 1,43% unverseifbarer Bestandteile.

#### Duhuduöl

Vorkommen. In den Samen von Celastrus paniculatus. Eigenschaften. Das Öl ist dunkelrot gefärbt und erstarrt teilweise beim Stehen. Es wird in der Medizin als nervenanregendes Mittel angewandt.

#### Karikaöl. Melonenbaumöl

Vorkommen. In den Samen von Carica papaya L., einer in den Tropen wachsenden Caricacee findet sich nach Peckolt¹) 7,4% eines fetten dunkelgelben Öles ohne Geruch und Geschmack.

## Physikalische und chemische Konstanten des Karikaöles

Spezifisches Ge- wicht bei 25° C	Verseifungszahl	Jodzahl	Säurezahl	Autor
0,8815	186,58	50,7	83,7	Niederstadt <sup>2</sup> )

### Aprikosenkernöl

Vorkommen. Aus den Samen des aus Armenien stammenden Aprikosenbaumes, Prunus armeniaca L., Armeniaca vulgaris L., erhält man ein dem Mandelöl sehr ähnliches Öl. Die Samen enthalten etwa  $40-45\,^{\circ}/_{\circ}$  Öl.

<sup>1)</sup> Peckelt, Ber. d. deutsch. pharmaz. Gesellsch. 13, 21 (1903).

<sup>2)</sup> Niederstadt, Ber. d. deutsch. pharmaz. Gesellsch. 12, 144 (1902).

Physikalische und chemische Kon-

Spez	zifisches Gewicht	Er- starrungs- punkt ° C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl
15	0,915	— 14			_
15	0,9204	20	_		
15	0,9191		192,9		_
15	0,9211		193,1	108	
15	0,9200		192,2	101	
15  90	0,915—0,9211 0,9010—0,9018	} —	193,1—215,3	100—108,67	
15,5	0,9172-0,9200	_	190,3—198,2	107,4—108,7	
$\frac{15,5}{15,5}$	0,9195	·	188	96,02	95,40
_	_	<b>—</b> 20		100	_
		_	186,6—191,8		
_	_			100	
		<del>-</del>	_	100,1	-
	<del>-</del>	· —		104,2—104,7	
_			· —		
			<u> </u>		

## Physikalische und chemische Konstanten

Spezifisches Gewicht bei °C		Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Säurezahl	Mittleres Molekular- gewicht
15	0,9095		4,5			
90	0,8875	)	<b>±</b> ,0			
		0	4,5			·
			2,3-3,5			_
		_	13,4—18	194	_	288,6
				200,1	182,9—199,5	280,5

stanten des Aprikosenkernöles

Reichert- Meißlsche- Zahl	Maumené- probe	Refraktometer- anzeige bei ° C		Brechungsexponent bei 20° C	Autor
					Schädler
					Maben
					Valenta
					Micko
					De Negri u. Fabris
_	42—46	25 40 50	65,5—67,0 58 52,25	_ }	K. Dietrich
	-	40	57—58	1,4715—1,4725	Lewkowitsch
0,00		40	57,5	-	Crossley u. Le Sueur
	46				Girard
		_		. <del></del>	Tortelli u. Pergami
		_			Hübl
					Wijs
	_	-			Tortelli u. Ruggeri
	_	25	$65,\!6$		Beckurts u. Seiler
		25	66,6		Mansfeld
- ,		_		1,4708—1,4717	Harvey

## der Fettsäuren des Aprikosenkernöles

Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Refraktometeranzeige   bei ° C		Autor
99,06—99,82	- {	25 40 50	$\left.\begin{array}{c} 50,25-56,5\\ 56\\ 41,5 \end{array}\right\}$	K. Dietrich
-			-	Hübl
103,8				De Negri u. Fabris
102,6				Micko
	_			Tortelli u. Pergami
_	111,1—111,8			Tortelli u. Ruggeri

Zur Gewinnung des Öles werden die Samen mit Darstellung. den Kernen zerkleinert und die so erhaltene Masse in der Wärme ausgeoreßt.

Eigenschaften. Das frisch gepreßte Öl ist klar und fast farblos. wird aber beim Stehen gelb und mit dem Alter dunkler; es hat einen milden, angenehmen, an Bittermandelöl erinnernden Geruch und Geschmack.

Ist bei der Darstellung etwas Blausäure in das Öl übergegangen. so muß es nach dem Absetzen mit verdünnter Sodalösung gewaschen werden.

(Physikalische und chemische Konstanten des Aprikosenkernöles und der Fettsäuren s. Seite 170 und 171.)

Zusammensetzung. Der Gehalt des Aprikosenkernöles an freien Fettsäuren betrug in einer von Micko extrahierten Probe 0,32%, nach Crossley und Le Sueur<sup>1</sup>) 3,05%, nach K. Dietrich 1,71-1,80%, nach Tortelli und Pergami 0,9-0,6% (auf Ölsäure berechnet). Eine von Lewkowitsch untersuchte drei Monate alte Ölprobe gab die Säurezahl 2.8.

Das optische Drehungsvermögen einer von Crossley und Le Sueur untersuchten Probe betrug + 14'.

Zur Unterscheidung des Aprikosenkernöles von dem Mandelöl, mit dem es sehr große Ähnlichkeit hat, werden folgende Farbenreaktionen angewandt.

Wird Aprikosenkernöl mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 geschüttelt, so färbt es sich orange.

Versetzt man 5 g Aprikosenkernöl mit einem Teile des Biberschen Reagens (gleiche Teile konzentrierter Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure und Wasser) und schüttelt durch, so färbt es sich pfirsichblütenrot, während Mandelöl unverändert bleibt.

Mit gelöschtem Kalk bildet Aprikosenkernöl eine bleibende Emulsion, dagegen bleibt Mandelöl klar.

Verwendung. Das Öl findet zu Speisezwecken, in der Seifenfabrikation, in der Parfümerie und zu Beleuchtungszwecken, sowie zur Verfälschung des Mandelöles vielfach Verwendung.

So ist das im Handel unter dem Namen "französisches Mandelöl" vorkommende Öl nach Lewkowitsch nichts anderes als Aprikosenkernöl oder ein Gemisch desselben mit Pfirsichkernöl.

## Quittensamenöl

Huile de coing. - Quince oil. - Olio di cotogno

Vorkommen. Die Samen der Quitte, des gemeinen Quittenbaumes, Pyrus Cydonia L., Cydonia vulgaris Pers., liefern beim Auspressen etwa 15% eines fetten gelben Öles von angenehmem, an Mandelöl erinnerndem Geruch und mildem Geschmack.

<sup>1)</sup> Crossley und Le Sueur, Journ. Soc. Chem. Ind. 17, 992 (1898).

# Physikalische und chemische Konstanten des Quittensamenöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	seifungs- Jodzahl Henne		Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche- zahl	Brechungs- exponent	Autor
0,922	181,75	113	95,2	0,5	1,4729	Herrmann <sup>1</sup> )

Zusammensetzung. Die von Herrmann untersuchte Ölprobe zeigte die Säurezahl 31,7. Das Öl enthält eine flüssige, ungesättigte Fettsäure von der Formel C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>(OH)COOH, die eine Isomere der Rizinolsäure darstellt. Diese Säure ist ein gelbes, schwachriechendes Öl vom spezifischen Gewicht 0,893 bei 15°C; ihr Ester ist ein leicht bewegliches Öl vom spezifischen Gewicht 10,886 bei 15°C; das Dibromid dieser Säure schmilzt bei 108°C. Die festen Fettsäuren des Quittensamenöles bestehen aus Myristinsäure und einer zweiten gesättigten Fettsäure, die noch nicht identifiziert worden ist.

# Kapuzinerkressenöl

Huile de cresson d'Inde. — Tropaeolum oil. — Olio di tropeolo

Vorkommen. Die Samen der Kapuzinerkresse (türkischen, spanischen Kresse), Tropaeolum majus L., zu den Tropaeolaceen gehörend, enthalten dieses Öl in Form einer butterartigen Masse. Beim Stehen scheiden sich Kristalle aus, die aus reinem Trierucin bestehen. Da nun die Jodzahl des Öles 73,75 von der des Trierucins 72,2 nur wenig abweicht, so kann man annehmen, daß das Öl hauptsächlich aus Trierucin besteht. Das Öl enthält ferner 1% Phytosterin (Gadamer)2).

#### Kaffeebohnenöl

Huile de café. — Coffee berry oil. — Olio di caffè

Vorkommen. Die Kaffeebohnen, die Samen von Coffea arabica L., die Samen des Kaffeebaumes liefern beim Extrahieren mit Petroläther 10-13% eines grünlichbraunen Öles von einem schwachen, an rohen Kaffeebohnen erinnernden Geruch.

Die Kaffeebohnen verlieren beim Rösten etwa 9-10% Öl, die mit Zucker glasierten Bohnen dagegen etwa 20% (Hilger und Juckenack)3).

(Physikalische und chemische Konstanten des Kaffeebohnenöles und der Fettsäuren s. Seite 174.)

Zusammensetzung. Der Gehalt des Kaffeebohnenöles an freien, auf Ölsäure berechneten Fettsäuren betrug in einigen von Spaeth4) untersuchten Proben 2,25-2,29 %; Hilger dagegen fand 7,0 %.

Das Öl besteht hauptsächlich aus Olein und geringen Mengen unverseifbarer Bestandteile.

<sup>1)</sup> Herrmann, Arch. Pharm. 237, 358 (1899).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Gadamer, Arch. Pharm. 237, 471 (1899). <sup>3</sup>) Hilger u. Juckenack, Forschungsber. 1897, 119. 4) Spaeth, Chem. Ztg. 1895, 776.

Physikalische und chemische Konstanten des Kaffeebohnenöles

Spezifisches Gewicht bei 15 º C	Er- S starrungs- punt	Verseifungs- zahl	V erseitungs- zahl Jodzahl		o Maumené- O probe	Refraktion im Zeißschen Butterrefrak- tometer bei 25 °C	Brechungs- exponent bei 25 ° C	Autor
0,9510 bis 0,9525	3—6	165,1 bis 173,37	78,65 bis 87,34		53—55			De Negri u. Fabris¹)
		176,2 bis 177,3	85,3 bis 86,8	1,65 bis 1,70		$79,0$ $^{\mathrm{bis}}$ $79,25$	1,4777 bis 1,4778	Spaeth <sup>2</sup> )

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Kaffeebohnenöles

Erstarrungs- punkt °C	Schmelz- punkt °C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Autor			
 34-36	38—40	172—178	88,82-90,35	De Negri u. Fabris			

Der von Béla und Bitto $^{\rm s}$ ) untersuchte Ätherextrakt des Endokarpiums, innere Schale der Kaffeebohne, zeigte eine Säurezahl von 82,7, Verseifungszahl 141,2 und einen Lecithingehalt von 0,58 $^{\rm o}$ /<sub>0</sub>.

#### Madolöl

Vorkommen. Dieses Öl ist in den Samen von Garcinia echinocarpa einer Guttifere enthalten und wird als Brennöl und als Wurmmittel verwendet.

# Iryaöl

Das Öl ist in der Rinde von Myristica Iriya enthalten, wird als Heilmittel gegen Hautkrankheiten verwendet.

#### Divikaduroöl

Vorkommen. Das Öl stammt aus den Samen der Evaäpfel, den sehr giftigen Früchten von Tabernaemontana dichotoma Roxb, einer Apocynacee. Es wird zu Einreibungen verwendet.

#### Anakardienöl

Vorkommen. In den Samen des ostindischen Tintenbaumes Semecarpus Anacardium L. = Anacardium officinarum, die als "ostindische Elefantenläuse" bekannt sind.

<sup>1)</sup> De Negri u. Fabris, Zeitschr. f. anal. Chem. 33, 569 (1894).

Spaeth, Zeitschr. f. angew. Chem. 8, 469 (1895).
 Béla u. Bitto, Journ. Landw. 52, 93, (1904).

Die Samen enthalten 48,53% eines dickflüssigen Fettes, vom spezifischen Gewichte 0,930 (A. Hefter)¹).

#### Arachisöl

Erdnuβöl, Kaljangöl. — Huile d'arachide, Huile de pistache de terre. — Brachis oil, Groundnut oil, Earthnut oil, Peanut oil. — Olio di arachide

Vorkommen. Dieses Öl kommt in den Erdnüssen (Erdmandeln, Erdeicheln), den in der Erde reifenden Früchten von Arachis hypogaea L. (= Arachis americana = Arachis africana) einer Leguminose, vor, die an der Westküste von Afrika (Mosambique, Senegal), in Indien, in Nordamerika, hauptsächlich Virginia, Georgia, Tennessee und Nordkarolina, ferner in Südamerika, Asien und Südeuropa kultiviert wird.

Die enthülsten Nüsse enthalten 38—50 % Fett, nach anderen Angaben 30—52 %. Nach Schindler und Waschata²) betrug der Fettgehalt einer Samenprobe 50,14 % und im Durchschnitt etwa 40 %. Die amerikanischen Nüsse liefern 42 %, die Senegalnüsse 51 % Fett. Der Ölgehalt der Früchte ist im allgemeinen um so höher, je tropischer das Klima ist, in denen sie wachsen. Nicht allein die Quantität, auch die Qualität des Arachisöles wird durch die klimatischen und Bodenverhältnisse beeinflußt.

Darstellung. Die Erdnüsse werden in besonderen Schälmaschinen oder einfach mit der Hand enthülst, die die Kerne umschließende rotbraune Haut mittels eines Luftstromes entfernt und die so gereinigten Kerne dann gemahlen und in hydraulischen Pressen dreimal ausgepreßt. Bei der ersten kalten Pressung erhält man ein fast farbloses Öl, hierauf werden die zermahlenen Kerne mit Wasser besprengt und der zweiten kalten Pressung unterworfen; die dritte Pressung wird in der Wärme ausgeführt.

Die erste Pressung liefert durchschnittlich 16-18%, die zweite Pressung 7-8% und die dritte ebenfalls 7-8% Öl; die Ölkuchen enthalten etwa 8,5% Öl. Bei der Extraktion beträgt die Ausbeute durchschnittlich 40-42% Öl.

Eigenschaften. Das Arachisöl der ersten Pressung ist ein fast farbloses Öl von ganz angenehmem Geruche und angenehmem, an Schminkbohnen erinnerndem Geschmack und dient als feinstes Speiseöl. Die zweite Pressung liefert ebenfalls ein Öl zu Speisezwecken, das aber meistens als Brennöl verwandt wird. Das heißgepreßte Öl ist von gelber Farbe, dickflüssig und trübe und wird daher filtriert und raffiniert.

Es löst sich leicht in Äther, Chloroform und Terpentinöl, wenig in Alkohol — 100 Teile 90% igen Alkoholes lösen 0,52% Öl. Das Arachisöl wird schwer ranzig, brennt mit sehr heller Flamme und gibt bei der Verseifung eine vorzügliche feste, weißliche und geruchlose Seife.

<sup>1)</sup> A. Hefter, Technologie der Fette u. Öle 2, 471 (1902).
2) Schindler u. Waschata, Zeitschr. landw. Versuchsstat. in Oesterreich 7, 648 (1904).

Physikalische und chemische

	ezifisches Gewicht	Er- starrungs- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Maumené- probe
bei OC		°C			Ħ	HM	° C
15	0,9163						·
15	0,917		_				
15	0,922	1 —					
90	·	}					
15,5	0,8673	-				_	
15	0,9193		191,3			_	
15	0,9173			101,3			58
15	0,9171-0,9209		189,3—191,1	98,4—98,7		_	_
15	0,9165-0,9200		190,2-193,4	92—100			45,5-51,0
15	0,9170-0,9200		190-197	92—101		l —	
15	0,911-0,9175	+ 2 bis		91,75-94,17	94,87	0,48	56-75
		+3		,	bis	bis	
					95,31	1,60	
	0,9186—0,9188	,	190,8	92		_	<b>54,</b> 8
15,5	•	0  bis + 2	_	90,2	_	-	
$\frac{15,5}{15,5}$	0,9195—0,9256		185,6—194,8	92,43 bis 100,82	95,63	0,00	
20	0,9118-0,9153	<u> </u>		85,0—99,1	_	_	_
20	0,9124-0,9155	-	_	85,5-96,9			
22	0,911-0,916	2,5	192,7—194,6	85,6-98,4		_	_
15	0,9164	_	191,4	87,5 (Wijs)	_		_
23	1	_	190,1—197,0		_	_	
		_		· —	l —		_
	<u> </u>	_	196,3—206,7	85,4-90,5	_	_	_
	_		196,6	87,3			
			192—196	87—101	_	_	_
		<u> </u>	188,9—191,0	1			
			194-196	94—96			
				103	_	_	_
-				95			
				83,3—84,1		_	
				96,55-98,98			
_				97,7—98,7			
				98—103			
				98,9		1	
	_			87—99			
				0133	OF OC		
	1	ı —			95,86	, —	1

Konstanten des Arachisöles

В	aktometerar utter-	C	leo- rakto-		echungs- ponent	Spezifische Reaktions-	Autor
	ktometer	n	aeter			temperatur	
bei OC		bei OC		o C		°C	
							Chateau
							Souchère
_							Allen
							"
							Valenta
-			_		<del></del>		Del Torre
_				—			
						105—157	Thomson u. Ballantyne
				_		_	De Negri u. Fabris Benedikt u. Wolfbauer
25 6	5,8-67,5			_			Sadtler
	<del></del>			1	1 4577	132,2	Tolman u. Munson
15,5	70,6			15,5	1,4577	152,2	Tomian u. Munson
							r . l l
							Lewkowitsch
40	57,5	-		<b>4</b> 0	$1,\!4642$	_	Crossley u. Le Sueur
	-						Wijs
	-	-				_	77
-				_	_	_	Schön
25	62,6			_	-	<b>—</b>	Thomson u. Dunlop
25	$64,\!2$			25	1,4686		E. Dietrich
40	<b>54</b> ,8			40	1,4624	_	"
					_		K. Dietrich
	_			-		_	Moore
			-	-		_	Holde
-				-		_	Tortelli u. Pergami
-	-			60	1,4545	_	Thörner
-				_		_	Hübl
-				-		_	Erban
-	***************************************			-			Tortelli u. Ruggeri
-				1-		_	Schweitzer u. Lungwitz
_			_	-		-	Filsingen
				-	_		Peters
			161	-		-	Wallenstein u. Fink
-				-	_	_	Ulzer
- 1		1			_	I -	Bensemann

Glikin, Fette und Lipoide. Bd. II.

# Physikalische und chemische

Spezifisches Gewicht bei	Er- Starrungs- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Maumené- probe
						4749
						44
	ļ — ļ					67
_   _	<u> </u>					_
					_	
					_	
	_					
		_				_

# Physikalische und chemische Konstanten

	ezifisches ewicht	Erstarrungs- punkt	Schmelz- punkt ° C	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Mittleres Molekular- gewicht
$\frac{99}{15,5}$	0,8460	28	27,8—29,5	_	_	281,8
100	0,8475	_				
92,5	0,8436	_	30			_
98,5	0,8468	_				_
		27,5—32,5	29—34	- (	_	
		31	35,5	1	_	-
		2325	2731	- 1		
		29—30	30-32		201,6	
		31	33	_		
-		- {	31—32 bis 34—35	} -		
			35,3			
				195,2—195,5	200,1	280,4
-		_				281,7
					_	
						<u> </u>
- 4				-0.41		
		_		1	_	

Konstanten des Arachisöles (Fortsetzung)

	fraktometerar Butter- raktometer	remaku-		Brechungs- exponent		Spezifische Reaktions- temperatur °C	Autor
				_			Archbutt
_		_			_	_	Girard
_			_		_		Maumené
25	$63,\!2$	_		25	1,4679		Utz
40	54,1	-		40	1,4620	_	29
		-	_	15	1,4731	<u> </u>	Procter
		22	+3,5	_	_		Jean
			$^{ m bis}$ $+6,5$				
		22	+4				Bruyn u. van Leent
		22	+5 bis	_	_	_	Pearmain
			+7				

der Fettsäuren des Arachisöles

Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	flüssigen Azetyl-		Refraktometer- anzeige im Butterrefrakt.		echungs- ponent	Autor
			_	_			Allen
_				_			Archbutt
							Schön
				- 1			<b>?</b> ?
			-	-		_	Sadtler
-			40	41,25	40	1,4532	E. Dietrich
96,5—103,4				_	_		De Negri u. Fabris
9697	<u> </u>		_	_	40	1,4661	Thörner
	_	·			-		Bach
			_		_	_	Bensemann
	114,6				_		Tolman u. Munson
					_		Tortelli u. Pergami
	Minus Pa	3,4	<u>-</u>	_	_		Benedikt u. Ulzer
95,5-96,9	-		_				Morawski u. Demski
_	128,5		_			_	Wallenstein u. Fink
	111,0—119,5		_		_		Lane
	104,7—123,4	_	_				Tortelli u. Ruggeri
			40	40,8	40	1,4530	Utz

Zusammensetzung. Der Gehalt des Arachisöles an freien Fettsäuren ist sehr schwankend, er beträgt nach den Angaben verschiedener Autoren zwischen 0,32 % und 16,5 % auf Ölsäure berechnet. Folgende Tabelle bringt eine Zusammensetzung dieser Werte:

	Zahl der Proben	Freie Fettsäuren auf Ölsäure berechnet %/o	Mittel	Autor
Gepreßtes Speiseöl	13	0,85-3,91	1,94	Nördlinger
" technisches Öl	12	3,58—10,61	6,52	<b>?7</b>
Extrahiertes Öl	16	0,95—8,85	4,02	77
Raffiniertes Öl	1	0,62		Thomson u. Ballantyne
Technisches Öl	1	6,20		" "
	1	1,68	_	K. Dietrich
	1	1,83	—	"
Indisches Öl	1	2,90	_	Crossley u. Le Sueur
77 77	1	4,8	—	n n
23 23	1	16,5		77 79
22 22	1	13,1	-	27
Raffiniertes Öl	1	0,32		Tolman u. Munson

Das Arachisöl soll aus den Glyzeriden der Palmitin-, Stearin-, Ölsäure. Linolsäure, Arachinsäure, Lignocerinsäure und Hypogäasäure bestehen.

Das Vorkommen von Palmitinsäure im festen Anteile des Arachisöles ist von Caldwells1) angegeben, aber von Kreiling2) in Abrede gestellt, obwohl er einen vollständigen Beweis für die Abwesenheit derselben nicht erbracht hat. Auf die Gegenwart einer festen Säure vom Schmelzpunkte 81°C, nämlich die Lignocerinsäure, hat Kreiling hingewiesen, indem er in einer Ölprobe etwa viermal soviel Lignocerinsäure als Arachinsäure (Schmelzpunkt 74,5°C) isolierte. Die Lignocerinsäure ist in Alkohol schwerer löslich als die Arachinsäure und kann auf diese Weise von letzterer getrennt werden. Renard<sup>3</sup>) fand in mehreren Ölproben  $4.51-4.98^{\circ}/_{0}$  und De Negri und Fabris<sup>4</sup>)  $4.37-4.80^{\circ}/_{0}$ Arachinsäure. Das Vorhandensein der Stearinsäure ist durch Hehner und Mitchell<sup>5</sup>) festgestellt, die in einer Probe Arachisöl 7% Stearinsäurekristalle fanden.

<sup>1)</sup> Caldwells, Liebigs Annalen 101, 97 (1857).

<sup>\*)</sup> Kreiling, Chem. Ber. 21, 880.
\*) Renard, Zeitschr. f. anal. Chem. 23, 97 (1884).

<sup>4)</sup> De Negri und Fabris, Zeitschr. f. anal. Chem. 33, 553 (1894). 5) Hehner und Mitchell, The Analyst 21, 328 (1896).

Der flüssige Anteil des Arachisöles besteht aus den Glyzeriden der Ölsäure, Linolsäure, Hypogäasäure. Letztere wurde von Gössmann und Scheven<sup>1</sup>), sowie von Schroeder<sup>2</sup>) gefunden und von Hazura vermutet, während Schön<sup>3</sup>) außer der Ölsäure keine andere flüssige Fettsäure im Arachisöl nachweisen konnte. Die Linolsäure haben Hazura und Grüßner<sup>4</sup>) mittels ihres Oxydationsproduktes, der Sativinsäure, nachweisen können. Aus einem Arachisöl mit der Jodzahl 82,9 isolierte Farnsteiner das Tetrabomid der Linolsäure zu etwa 6% der Fettsäuren. Ferner gibt Farnsteiner an, daß die Fettsäuren außer Ölsäure 30,3% flüssiger Fettsäuren enthalten, die zum Teil aus Linolsäure bestehen.

Beim Stehen der kalt gepreßten Öle scheidet sich bei niederer Temperatur ein Gemisch von Arachinsäure und Lignocerinsäure ab, das den Namen Arachismargarin, Margarine d'arachide führt und durch Abpressen des Arachisöles in der Kälte dargestellt wird. Wijs fand in der von ihm untersuchten Probe einen Schmelzpunkt von 25°C und eine Jodzahl 79,4. Diese Mischung ist nach Lewkowitsch schwer darzustellen.

Das optische Drehungsvermögen fanden Crossley und Le Sueur in 4 Ölproben im Laurentschen Polarimeter in einem 200 mm-Rohr zwischen  $-0^{\circ}7'$ ;  $+0^{\circ}24'$ ;  $\pm0^{\circ}0'$  und  $-0^{\circ}7'$  schwankend.

Das Arachisöl wird vielfach zum Verfälschen von Olivenöl benutzt, auch wird es vielfach mit Sesamöl vermischt, um das Öl kältebeständiger zu machen. Geringe Mengen Sesamöl sind oft im Arachisöl zu finden; das erklärt sich dadurch, daß Arachisöl meist in denselben Fabriken gepreßt wird, die auch Sesamöl darstellen, und da es unmöglich ist, die Pressen und Preßtücher für jede Art Öl gesondert zu halten, so werden beide Öle abwechselnd gepreßt. Zu Fälschungszwecken werden Mohnöl, Baumwollsamenöl und Rüböl verwandt.

# Nachweis von Arachisöl in anderen Ölen

Der Nachweis der Arachinsäure in einem Öle geschieht durch die Isolierung der "Arachinsäure", die zusammen mit der Lignocerinsäure abgeschieden wird und ein bei etwa 75°C schmelzendes Gemisch unter dem Namen "rohe Arachinsäure" darstellt. Zu diesem Zweck sind folgende Methoden vorgeschlagen.

Methode von Bernard. Man verseift 10 gÖl, scheidet die Fettsäuren mit Salzsäure ab, löst sie in 90 prozentigem Alkohol und fällt mit einer Lösung von Bleiazetat. Die ausgefällten Bleisalze werden mit Äther im Soxhletapparate extrahiert, um die Bleisalze der ungesättigten Fettsäuren von den der gesättigten zu trennen. Der aus palmitinsaurem,

<sup>1)</sup> Gössmann und Scheven, Liebigs Annalen 94, 230 (1855).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Schroeder, Liebigs Annalen 143, 22 (1867).

<sup>3)</sup> Schön, Chem. Ber. 21, 878 (1888).

<sup>4)</sup> Hazura und Grüßner, Monatshefte f. Chem. 10, 242 (1889).

arachinsaurem und lignocerinsaurem Blei bestehende Rückstand wird unter Äther mit Salzsäure zersetzt, der Äther abdestilliert, die Fettsäuren in 50 ccm heißem, 90 prozentigem Alkohol gelöst und erkalten gelassen. Bei Anwesenheit von Arachisöl scheiden sich nach dem Erkalten reichlich Kristalle von Arachinsäure und Lignocerinsäure aus, die, abfiltriert, zuerst mit einer gewogenen Menge 90 prozentigen, dann 70 prozentigen Alkohols auf dem Filter ausgewaschen werden, in dem sie fast unlöslich sind. Hierauf löst man den Filterinhalt in siedendem absolutem Alkohol und fängt das Filtrat in einer tarierten Schale und wägt nach dem Verdampfen des Alkohols den aus Arachinsäure und Lignocerinsäure bestehenden Rückstand. Zu dem so erhaltenen Gewichte wird die von den 60—70 ccm des 90 prozentigen Alkohols gelöste Menge hinzuaddiert, wobei man der Rechnung zugrunde legt, daß 100 ccm 90 prozentigen Alkohols

bei 20  $^{\rm o}$  C . . . . . . 0,045 g Arachinsäure , 15  $^{\rm o}$  C . . . . . . 0,022 g , lösen.

Nun bestimmt man den Schmelzpunkt der rohen Arachinsäure, der zwischen 71—72°C liegt. Das Arachisöl enthält im Durchschnitt ½c seines Gewichtes an Arachinsäure; der Gehalt des Öles an Arachisöl ergibt sich also aus der Multiplikation der gefundenen Menge Arachinsäure mit 20.

Um die Genauigkeit dieser Methode zu kontrollieren, untersuchten De Negri und Fabris¹) künstlich hergestellte Gemische von Olivenöl und Arachisöl. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben:

Die Prob	e enthielt	R	ohe Arachinsäu	re	Arachinsäure	
Olivenöl %	öl Arachisöl Gewogene Kristalle % g		Gelöst (berechnet) g	Zusammen g	gefunden %	
70 80 85 90	30 20 15 10	0,107 0,0605 0,0385 0,0200	0,0315 0,0315 0,0315 0,0315	0,1385 0,0920 0,070 0,0515	29,08 20,24 14,00 10,30	
90 90 90	10 10 10	Spuren 0,0280 Spuren	0,0154 —	0,0434	9,54	

Tortelli und Ruggeri fanden in den nach ihrer Methode (s. u.) untersuchten Gemischen von Olivenöl und Arachisöl folgende Werte:

<sup>1)</sup> De Negri und Fabris, Annali del Labor. Chim. delle Gabelle 1891-1892, 128

	Probe nielt	Temperatur, bei der Kristalle aus 90 proz.				R	ohe Arac		Schmelz-	nden nd)	
			kohol sich abscheiden			talle ogen	Gelöst (berechnet)	Zusammen		punkt der	Arachisöl gefund º/o (annühernd)
Olivenöl	Arachisöl	۰c	Angewandter 90 proz. Alkohol		Kristalle gewogen	Gel (berec	g	%	Kristalle	rachisc º/o (ar	
%	%			C	em	g	g	0	70	• C	Ā
0	100	37,7	260	bei	15° C	0,8894	0,1768	1,0662	5,33	74,1—74,3	100
40	60	31,8	150	22	17,5°C	0,5231	0,1200	0,6431	3,22	74-74,6	60
50	50	29,0	250	27	75° C	0,3931	0,1500	0,5431	2,72	7474,6	50
60	40	25,5	280	77	75° C	0,2770	0,1509	0,4279	2,14	74,5-75,1	40
70	30	23,2	260	"	75° C	0,2056	0,1300	0,3356	1,68	74,1-74,6	31
80	20	21,0	250	22	75° C	0,1260	0,1150	0,2410	1,21	73,9—74,4	22
90	10	18,8	220	27	15° C	0,0514	0,0682	0,1196	0,60	72,2-74,6	11
95	5	16,7	150	"	15° C	0,0241	0,0434	0,0675	0,34	73-73,5	6,7

Die Renardsche Methode modifizieren De Negri und Fabris<sup>1</sup>) in folgender Weise:

Man verseift 10 g Öl, löst die so erhaltenen Fettsäuren in 50 ccm 90 prozentigem Alkohol, versetzt die Lösung in der Kälte mit Bleiazetatlösung und läßt 12 Stunden stehen. Hierauf dekantiert man, digeriert den Rückstand mit Äther, dekantiert den Äther nach dem Absetzen des Niederschlags wieder, bringt dann den Niederschlag auf ein Filter und wäscht mit Äther, bis die ablaufende Flüssigkeit nach dem Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterläßt. Die erhaltenen Bleisalze werden im Scheidetrichter mit Äther und verdünnter Salzsäure (1:5) geschüttelt, wodurch sie zerlegt werden, und stehen gelassen, bis die Ätherschicht klar wird. Hierauf läßt man die wässerige Schicht ab, destilliert den Äther ab, löst die Fettsäuren in 50 ccm 90 prozentigem Alkohol und läßt erkalten, wobei sich Arachinsäure und Lignocerinsäure ausscheiden.

Diese Methode gibt zufriedenstellende Resultate, wenn das zu prüfende Öl mehr als 10% Arachisöl enthält, werden jedoch unsicher bei geringerem Gehalt an Arachisöl. Es empfiehlt sich daher in solchen Fällen, 20—40 g des Öles anzuwenden und dementsprechend die zum Auswaschen nötige Menge Alkohol zu verdoppeln oder zu vervierfachen.

Tortelli und Ruggeri<sup>2</sup>) fanden, daß die von Renard angegebenen Löslichkeitsverhältnisse der Arachinsäure in 90 prozentigem Alkohol zu niedrig sind, und bestimmten die Löslichkeitsverhältnisse der nach ihrer Methode isolierten Arachinsäure.

<sup>1)</sup> De Negri und Fabris, Zeitschr. f. anal. Chem. 33, 553 (1894).

<sup>2)</sup> Tortelli und Ruggeri, Chem. Ztg. 1898, 600.

Löslichkeit der rohen Arachinsäure vom Schmelzpunkte 74-75,5 in 100 ccm 90 prozentigem Alkohol

An- gewandte	Schmelz-	Gelöst	e Rohsäu	re bei	Die angewandte Menge Rohsäure
Menge	punkt	15° C	17,5 ° C	20 ° C	entspricht
g	° C	g	g	g	
2,7000	74,374,5	0,0729	0,0820	0,0910	1
	75,1—75,5				mehr als 20 g Arachisöl
1,2506	74,8-75,5	0,0730	0,0811	0,0902	J
1,0000	74,3—74,5	0,0688	0,0866	0,0914	etwa 20 g Arachisöl
0,9604	74,0-74,6	0,0680	0,0869	0,0918	Cowa 20 g Arachisor
0,5503	74,074,6	0,0650	0,0806	0,0879	Gemischen, die etwa 50%
0,5508	74,0-74,6	0,0643	0,0799	0,0844	J Arachisöl enthalten
0,3899	74,4-75,5	0,0602	0,0673	0,0740	Gemischen, die 40% Arachis-
					öl enthalten
0,2615	7475	0,0539	0,0610	0,0680	Gemischen, die 27 % Arachis-
			†		öl enthalten
0,1690	7475	0,0447	0,0544	0,0662	Gemischen, die 18% Arachis-
					öl enthalten
0,1064	7475	0,0343	0,0402	0,0472	Gemischen, die 11% Arachis-
			1		öl enthalțen
0,0504	74,7—75,5	0,0301	0,0398		Gemischen, die 5% Arachis-
0,0505	74,2—74,6	0,0314	0,0410		

Um die Arachinsäure vom Schmelzpunkte 74—75,5°C zu isolieren, modifizierten Tortelli und Ruggeri¹) die Renardsche Methode in folgender Weise:

Man verseift 20 g des Öles mit alkoholischer Kalilauge, neutralisiert die Seifenlösung mit Essigsäure und versetzt mit einer kochenden Lösung von 20 g neutralem Bleiazetat in 300 ccm Wasser und läßt erkalten, wobei sich die Bleiseifen ausscheiden. Diese werden mit Wasser gewaschen, mit Äther im Soxhletapparat extrahiert, wodurch die Bleisalze der ungesättigten Fettsäuren von den Bleisalzen der gesättigten getrennt Letztere werden in einem Scheidetrichter unter Äther durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entbleit, der Äther abdestilliert und die so erhaltenen festen Fettsäuren in 100 ccm 80 prozentigem Alkohol unter Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade bei 60° C gelöst. Beim Erkalten scheiden sich bei 15—20° C sehr feine büschelförmig angeordnete, silberglänzende Nadeln der Lignocerinsäure ab, dann eine reichliche Menge sehr dünner, vertikaler, perlmutterglänzender Blättchen der Arachinsäure. Das Säuregemisch wird auf ein Filter gebracht, dreimal mit 10 ccm 90-prozentigem Alkohol

<sup>1)</sup> Tortelli und Ruggeri, Gaz. Chim. ital. 1898, 28 II 1.

und dann mehrmals mit 70 prozentigem Alkohol gewaschen. Hierauf löst man die auf dem Filter zurückgebliebenen Kristalle in kochendem absolutem Alkohol, filtriert, destilliert den Alkohol ab, löst den Rückstand in 100 ccm 90 prozentigem Alkohol, läßt auskristallisieren und wäscht die Kristalle auf dem Filter zuerst mit 90 prozentigem, dann mit 70-prozentigem Alkohol, bis der ablaufende Alkohol nichts mehr löst. Endlich werden die Kristalle in absolutem Alkohol gelöst und nach dessen Verdunsten gewogen.

Folgende Tabelle bringt die Mengen von Arachinsäure, die Tortelli und Ruggeri in verschiedenen Sorten Arachisöl gefunden haben.

	Rol	ie Säure
Provenienz des Öles	٥/,	Schmelzpunkt C
Buenos Ayres, bei 45—50° C gepreßt	5,24	74,4—74,7
" " mit Äther extrahiert	4,92	74,2—74,8
Rufisque, erste Pressung	4,31	74,2-74,6
" zweite "	4,55	74,4-75,2
Gambia, erste Pressung	4,59	74,5—75,1
Technisch, französisch	$5,\!33$	74,1—74,4
" spanisch	<b>5,4</b> 0	74,3—75,4

Archbutt¹) bestätigt die von Tortelli und Ruggeri für die Löslichkeit der Arachinsäure gegebenen Zahlen und stellt fest, daß die Menge der gelösten Fettsäuren um so größer ist, je höher das Gesamtgewicht der erhaltenen Fettsäuren ist. Er gibt in nachstehender Tabelle die von ihm berechneten Korrekturen an.

Korrektion pro 100 ccm 90 prozentigen Alkohols, die zum Umkristallisieren und Waschen gebraucht werden

Gehalt des nach Renards Verfahren								falm	100 ccm 90 pr	ozentigen Alko	hols lösen bei:	
	erhal	tene	en F	`etts	äur	eger	nisc	hes		15° C	17,5 ° C	20° C
0,1		•			•				•	+ 0,033	+ 0,039	+ 0,046
0,2										0,048	0,056	0,064
0,3										0,055	0,064	0,074
0,4										0,061	0,070	0,080
0,5										0,064	0,075	0,085
0,6										0,067	0,077	0,088
0,7										0,069	0,079	0,090
0,8										0,070	0,080	0,091
0,9	und	me	hr			•				0,071	0,081	0,091

<sup>1)</sup> Archbutt, Journ. Soc. Chem. Ind. 17, 1124 (1898).

Archbutt hält es für überflüssig, die Gesamtmenge der Fettsäuren in die Bleisalze überzuführen. Er stellt aus 10 g Öl die Fettsäuren dar, löst sie in 50 ccm 90 prozentigem Alkohol, versetzt die Lösung bei 38°  $\dot{\mathrm{C}}$ mit 5 ccm einer 20 prozentigen Bleiazetatlösung, kühlt auf 15° C ab. schüttelt durch, läßt eine halbe Stunde stehen, filtriert und wäscht einmal mit Äther. Bei dreimaligem Digerieren mit Äther wird das Bleioleat vollständig gelöst. Die festen Bleiseifen werden in einen Scheidetrichter gebracht und unter Äther mit Salzsäure zersetzt, die ätherische Lösung gewaschen, bis sie frei von Mineralsäure wird, der Äther hierauf abdestilliert und die Fettsäuren getrocknet. Diese werden in einem geschlossenen Kolben in 50 ccm 90 prozentigem Alkohol vom spezifischen Gewicht 0,8340 durch Erwärmen gelöst und bei 15 oder 20° C abgekühlt. Hierauf bringt man die Kristalle auf ein Filter, wäscht dreimal mit je 10 ccm 90 prozentigem Alkohol bei derselben Temperatur, wobei das Filtrat und die Waschlösung gemessen werden, um die nötige Korrektur nach der oben angegebenen Tabelle anbringen zu können. Nun werden die Kristalle in siedendem Äther gelöst und nach dem Verdunsten des Äthers und Trocknen bei 100°C gewogen.

Das nach diesem Verfahren isolierte Gemisch von Arachinsäure und Lignocerinsäure schmolz bei 71—72,5°C. Den von Tortelli und Ruggeri angegebenen Schmelzpunkt von 74—75°C konnte Archbutt bei der sorgfältigsten Ausführung der Methode nicht erhalten; der höchste von ihm beobachtete Schmelzpunkt war 73,3°C.

Archbutt bestimmte die rohe Arachinsäure in ein und derselben Probe von Arachisöl nach den verschiedenen Methoden. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt (s. Seite 187).

Das von Jean vorgeschlagene Verfahren beruht auf Schwerlöslichkeit des arachinsauren und lignocerinsauren Kalis in Alkohol.

10 g des Öles werden verseift, die Seife in 100 ccm Alkohol gelöst, der bei 12° C mit arachinsaurem Kali gesättigt wurde, und 12 Stunden stehen gelassen. Hierauf filtriert man bei 15° C und behandelt den Rückstand in gleicher Weise mit 100 ccm desselben Alkohols. Scheidet sich wieder ein Niederschlag ab, so filtriert man und versetzt mit Salzsäure, wodurch die Arachinsäure in Freiheit gesetzt wird, die in Petroleumäther gelöst und nach dessen Verdunsten gewogen wird. Das so erhaltene Säuregemisch schmilzt bei 72° C.

# Nachweis anderer Öle im Arachisöl

Mohnöl erkennt man am erhöhten spezifischen Gewichte und an der erhöhten Jodzahl.

Sesamöl ist durch die Furfurolreaktion und die Soltsiensche Zinnchlorürreaktion nachweisbar. Wie bereits erwähnt, enthält fast jedes Arachisöl größere oder geringere Mengen Sesamöl (s. S. 181), so daß eine schwache Baudouinsche Reaktion nicht als eine Verfälschung auf-

ppt pen			E	Löslich-		Ro	Rohe Arachinsäure	insäure	
oiwaĐ orY rab	Methode	Alkohol	Tempe- ratur	keits- koeffizient	in Alkohol	Gewogen	Total	Prozent	Schmelzpunkt im Kapillarrohr °C
ಓ೦		ccm	٦°	ccm	gelost				
01.	Renard: 2 g PbAs aq.; nicht um-								
		02	20	0,082	0,0574	0,4283	0,4857	4,86	71
10	Renard; 2 g PbA aq.; nicht um-								,
	kristallisiert	10	20	0,082	0,0574	0,4258	0,4832	4,83	71
10	Renard; 1 g PbA aq.; nicht um-								
	kristallisiert	80	15	0,0625	0,0500	0,4480	0,4980	4,98	71
10	Renard; 2 g PbAs aq.; nicht um-								
	kristallisiert	06	15	0,063	0,0567	0,4554	0,5121	5,12	70
10	Renard; 1 g PbAs aq.; umkristal-								
	lisiert	130	15	0,061	0,0793	0,3931	0,4724	4,72	71
10	Renard; 1 g PbAs aq.; umkristal-								
	lisiert	135	15	0,061	0,0823	0,4125	0,4948	4,95	72
20	Tortelli u. Ruggeri	265	17,5	6,0079	0,2094	0,6935	0,9029	4,51	72
20	Renard; 2 g PbAs aq.; umkristal-								
	lisiert; Goochs Filter	250	15	0,070	0,1750	0,7649	0,9399	4,70	72,5
Ġ	Renard; 2 g PbAs aq.; umkristal-								Bensemann
22	lisiert Goochs Filter;	240	15	0,070	0,1680	0,7718	0,9398	4,70	72; 72,8-72,3
			-						Bensemann
20	Tortelli u. Ruggeri; Goochs Filter	248	15	690,0	0,1711	0,6967	8198,0	4,34	72; 72,3-73,3

gefaßt werden darf. Es empfiehlt sich in zweifelhaften Fällen, die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren und Schmelzpunkt der Fettsäuren zu ermitteln.

Wenn ein Öl die Baudouinsche Reaktion gibt und gegen die Soltsiensche Reaktion unempfindlich ist, so kann man nach dem Vorschlage von Schnell das Öl als zufällig verunreinigt betrachten.

 $B\,a\,u\,m\,w\,o\,l\,l\,s\,a\,m\,e\,n\,\ddot{o}\,l$  wird durch den erhöhten Schmelzpunkt und mittels der bei diesem Öle beschriebenen Farbenreaktionen nachgewiesen.

Rüböl erniedrigt die Verseifungszahl des Öles und den Erstarrungsund Schmelzpunkt der Fettsäuren.

# Telfairiaöl, Koëmeöl, Talerkürbisöl

Huile de noix d'Inhambane. — Koëme oil. — Olio di Koëme

Vorkommen. Die Samen des Talerkürbisses, im Handel unter dem Namen "Koëme de Sansibar" bekannt, Telfairia pedata Hook, einer in Ostafrika einheimischen Cucurbitacee, enthalten 60% eines dunkelgefärbten, angenehm riechenden Öles, das sehr rasch bleicht und hellgelb wird. Die Samen liefern durch Pressen etwa 43% Öl.

Physikalische und chemische Konstanten des Telfairiaöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt °C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Zei	raktion im ß-Butter- aktometer	Autor
0,9180	7	174,8	86,2	25	63—64	Thoms
				50	6162	

# Physikalische Konstanten der Fettsäuren des Telfairiaöles

Erstarrungs- punkt ° C	Schmelzpunkt ° C	Autor
41	44	Thoms

Zusammensetzung. Die Säurezahl einer von Thoms¹) untersuchten Ölprobe war 0,34. Das Öl besteht aus den Glyzeriden der Palmitinsäure, Stearinsäure und Telfairasäure, sowie einer ungesättigten Oxysäure von der Zusammensetzung  $C_{24}H_{40}O_3$ , auf deren Anwesenheit die von Thoms gefundene Azetylzahl 26,9 des Öles zurückzuführen ist.

Das Öl gibt die Elaidinreaktion und verdickt sich etwas beim Stehen an der Luft nach einigen Monaten.

<sup>1)</sup> Thoms, Arch. Pharm. 238, 48 (1909).

## Aegiphilaöl

Vorkommen. Dieses fette Öl stammt aus den Samen von Aegiphila obducta Vellozo, einer Verbenacee. Die Samen enthalten 21,64% Öl. Der Gehalt einer Ölprobe an freien auf Ölsäure berechneten Fettsäuren betrug 36,45%.

Physikalische und chemische Konstanten des Aegiphilaöles

Spezifisches Gewicht bei 26°C	Verseifungszahl	Jodzahl	Autor
0,9579	198,8200,0	64,164,2	Niederstadt

# Basiloxylonöl

Vorkommen. Das dunkelgelbe Öl entstammt den Samen von Basiloxylon brasiliensis K. Schumann, einer Sterkuliacee. Das Öl scheidet beim Stehen einen kristallinischen Bodensatz, der sich in der Wärme löst. Der Säuregehalt einer Probe betrug 8,34%, als Ölsäure berechnet.

Chemische Konstanten des Basiloxylonöles

Verseifungszahl	Jodzahl	Autor
196,0—198,5	76,4	Niederstadt¹)

#### Kalifornisches Muskatöl

Huile de noix de Californie. — Californian nutmeg oil. — Olio di noci di California

Vorkommen. Dieses Öl ist in den Früchten von Tumion californicum enthalten. Der Schmelzpunkt der Fettsäuren liegt bei 19° C.

Physikalische und chemische Konstanten des kalifornischen Muskatöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Maumené- probe ° C	Brechungs- exponent	Autor
0,9072	191,3	94,7	77	1,4766	Blasdale 2)

١

<sup>1)</sup> Niederstadt, Ber. deutsch. Pharm. 12, 144 (1902).

<sup>\*)</sup> Blasdale, Journ. Soc. Chem. Ind. 17, 935 (1895).

#### Weizenmehlöl

Huile de farine de froment. — Wheat meal oil. — Olio di farina di frumento

Dieses Öl wird durch Extraktion aus dem Weizenmehl gewonnen. Es darf nicht mit dem Weizenöl verwechselt werden.

Physikalische und chemische Konstanten des Weizenmehlöles

Spezifisches Gewicht bei 100° C 15° C	Ver- seifungs- zahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Jodzahl	Refraktion im Butter- refrakto- meter	Brechungs- exponent	Autor
0,9068	166,5	2,8	101,5	92	1,4851	Spaeth 1)

### Pistazienöl

Huile de pistache. — Pistachio oil. — Olio di pistacchio

Vorkommen. Die Samen der echten Pistazie, Pistacia vera L., liefern durch Pressen und durch Extraktion ein aromatisches Öl von mildem Geschmack, das als Speiseöl und zur Herstellung von Konfekten verwendet wird, für den Handel aber ohne Bedeutung ist, da es leicht ranzig wird. Das gepreßte Öl ist goldgelb, das extrahierte ist grünlich gefärbt.

Physikalische und chemische Konstanten des Pistazienöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Erstarrungs- punkt ° C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Maumené- probe ° C	Autor
0,9185	— 8 bis — 10	191,0 bis 191,6	86,8 bis 87,8	44,5 bis 45,0	De Negri und Fabris <sup>2</sup> )

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Pistazienöles

Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt  C	Jodzahl	Autor
13—14	17—20	88,9	De Negri u. Fabris

# Rhus-glabra-Öl

Vorkommen. Die geschälten Samen von Rhus glabra, Gattung der Anacardiaceen, liefern bei der Extraktion mit Äther ein hellgelbes, leichtflüssiges, optisch aktives Öl von einem charakteristischen Geruch

Spaeth, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1896, 196.
 De Negri und Fabris, Zeitschr. f. anal. Chem. 33, 565 (1894).

und angenehmen Geschmack. Die mit Wasser ausgezogenen und getrockneten Samenschalen geben dem Äther bei der Extraktion 8,5% eines schwarzen, bei gewöhnlicher Temperatur halbfesten Öles ab, das von dem Kernöl verschieden ist.

Physikalische und chemische Konstanten des Rhus-glabra-Öles

	Spezifisch Gewicht	. H 5 7	Verseifungs- zahl	Jodzahl	l	echungs- xponent	Autor
Fett aus den geschälten Samen  Fett aus den mit Wasser gewaschenen Samenschalen	0 0,931 20 0,920 20 0,941 35 0,938	$\left. \begin{array}{c} -24 \\ 2 \\ \end{array} \right\} =$	194,7 bis 195,3	85,96 bis 87,86	K	1,48821 1,48228 —	G. Frank- forter, A. Martin <sup>1</sup> )

Zusammensetzung. Das Öl löst sich in fast allen organischen Lösungsmitteln, gehört zu nichttrocknenden Ölen. Es enthält 8,95 bis 9,28% of Glyzerin und einen höheren zu den Cholesterinen gehörenden Alkohol.

Das Fruchtschalenöl wird durch Azeton in ein hellgelbes (ca.  $80\,^{\circ}/_{\circ}$ ) und in ein in Azeton unlösliches schwarzes, halbfettes Öl getrennt.

#### Akajuöl

Huile de noix de Caju. — Cashew apple oil

Vorkommen. In den Samen des Westindischen Nierenbaumes oder Akajubaumes, Anacardium occidentale L. (Acajuba occidentalis Gaertn. = Cassuvium pomiferum Lam.), einer Anacardiacee.

Eigenschaften. Es ist ein goldgelbes Öl von süßlichem, an Mandelöl erinnerndem Geschmack. Die Samen enthalten 40—50 % Öl. Beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur scheidet es einen kristallinischen Niederschlag aus, der sich in der Wärme wieder löst.

Physikalische und chemische Konstanten des Akajuöles

=	Spezifisches Gewicht	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Autor
_	0,916	— 179,5—180,2	60,6	Schädler Niederstadt²)

<sup>1)</sup> G. Frankforter und A. Martin, Amer. Journ. 76, 151 (1904).

Niederstadt, Ber. deutsch. pharm. Ges. 12, 144 (1902).

Dieses Öl wird schon seit Jahrhunderten von den Brasilianern als Speiseöl verwendet. Niederstadt fand in einer Ölprobe einen auffallend hohen Gehalt an freien Fettsäuren, auf Ölsäure berechnet, 30,81%, der nur auf das Alter des Öles zurückgeführt werden kann.

### Teesamenöl

Huile de thé. — Tea seed oil. — Olio di thé

Vorkommen. Das Teesamenöl stammt aus den Samen von Camellia theifera, Thea chinensis L., von dem in China einheimischen Teestrauch.

Eigenschaften. Durch Pressen der Samen gewinnt man etwa 30—35% (aus chinesischem Teesamen) resp. 43—45% (aus Assamteesamen) eines strohgelben bis bernsteingelben Öles von einem eigentümlichen, aromatischen Geruch und einem etwas scharfen, süßlichen Geschmack. Das Öl erster Pressung wird als Speiseöl benutzt, obwohl darin geringe Mengen Saponin enthalten sind, die gesundheitsschädlich sein können. Das durch Extraktion gewonnene Öl soll nach Wijs' Angabe frei von Saponin sein.

Chemische und physikalische Konstanten des Teesamenöles

		pezifisches Gewicht	Er- S starrungs- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Refraktion im Oleo- refraktometer bei 22°C	Autor
ChinesischesÖl	_	0,917 bis 0,927	-5					Schädler
Assamöl	-	0,920	-12	194	88	91,5		Itallie 1)
Japanisches Öl		0,9110	_	188,3	88,9			Wijs
		_		195,5			—	Davies
			_	_	—	_	+8	Pèarmain

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Teesamenöles

Schmelz- punkt ° C	Säurezahl	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Autor
10—11	195,9	286 —	90,8 —	— 99,6—104,4	Wijs Lane

<sup>1)</sup> Itallic, Journ. Soc. Chem. Ind. 13, 79 (1894).

Zusammensetzung. Wijs fand in einer japanischen Ölprobe  $8.07\,^{0}/_{0}$  freie, auf Ölsäure berechnete Fettsäuren.

Die Menge der flüssigen Fettsäuren betrug in zwei von Lane untersuchten Ölproben 88% of resp. 93,2%.

Das Teesamenöl ist dem Olivenöl sehr ähnlich. Wie dieses bildet es ein hartes Elaïdin.

Das Öl wird zu Beleuchtungszwecken und in der Seifenfabrikation verwendet. Als wohlschmeckendes Speiseöl wird in China das dem Teesamenöl sehr ähnliche fette Öl von Camellia oleifera kultiviert.

#### Kilimandscharo-Nußöl

Vorkommen. Dieses Öl wird aus den Samen der Kilimandscharo-Nüsse durch Pressen gewonnen, wobei die erste kalte Pressung 48 % Öl liefert, während die Samen im ganzen 65 % enthalten.

Eigenschaften. Bei der ersten Pressung erhält man ein dunkelgelbes Öl von etwas bitterem Geschmack, den man durch Waschen mit warmem Wasser entfernt; der Geschmack des Öles ist dann dem des Mandel- und Olivenöles ähnlich.

Physikalische und chemische Konstanten des Kilimandscharo-Nußöles

Spezifisches Gewicht bei 17°C	Erstarrungs- punkt ° C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Refraktion im Butter- refraktometer bei 25°C	Autor
0,918	bei +8 trübe, bei +4 fest	184	85,5	62,5	Romagnoli 1)

## Strophantusöl

Huile de strophante. — Strophantus seed oil. — Olio di strophanto

Vorkommen. Dieses Öl stammt aus den Samen von Strophantus hispidus.

Darstellung. Die Samen enthalten 22 % Öl, von denen 12,8 % durch Pressen und die übrigen 9,2 % durch Extraktion mit Äther gewonnen werden.

Eigenschaften. Das Öl ist dickflüssig, von einem charakteristischen narkotischen Geruche und hat im auffallenden Lichte eine bräunlichgelbe Farbe, die im durchgehenden Lichte gelblichbraun erscheint.

Es ist in Äther, Petroläther und Chloroform leicht, in Alkohol nur wenig löslich. Dem Sonnenlichte ausgesetzt, bleicht es sehr schnell.

<sup>1)</sup> Romagnoli, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 11, 179 (1904).
Glikin, Fette und Lipoide. Bd. II.

fach. In Westindien wird die erste Pressung als Salatöl benutzt; in Indien dient das Öl der zweiten Pressung zum Einreiben gegen Rheumatismus, sowie als Purgiermittel; ferner findet es als kosmetisches Mittel, zu Parfümeriezwecken, Toiletteseifen, Haarölen Verwendung. Seiner Eigenschaften wegen, geruchlos zu sein und erst nach vielen Jahren sehr langsam ranzig zu werden, eignet es sich besonders zur Extraktion aromatischer Stoffe, wie bei der Erzeugung des natürlichen Veilchenöles, Resedaöles, Jasminöles usw. Endlich wird der bei  $+7\,^{\circ}$  C bleibende flüssige Teil des Behenöles zum Einölen feiner Maschinenteile und Uhren verwendet.

## Karpatrocheöl

Vorkommen. Die Samen von Carpatroche brasiliensis Endl. enthalten ein hellbernsteingelbes, klares, angenehm riechendes Öl, das beim Stehen einen kristallinischen Niederschlag ausscheidet. Der Gehalt an freien, auf Ölsäure berechneten Fettsäuren betrug in der von Niederstadt<sup>1</sup>) untersuchten Ölprobe 9,4 %.

Physikalische und chemische Konstanten des Karpatrocheöles

Verseifungszahl	Jodzahl	Autor
235,2-238,0	74,9	Niederstadt

#### Haselnußöl

Huile de noisette. — Hazelnut oil. — Olio di nocciuole

Vorkommen. Dieses Öl stammt aus den Samen des gemeinen Haselnußstrauches, Corylus Avellana L. Die Samen enthalten 50 bis  $60\,\%$  Öl.

Darstellung. Das Öl wird durch Auspressen oder Extraktion mit organischen Lösungsmitteln gewonnen. Die Samen werden kalt und warm gepreßt und liefern im ersteren Falle ein dem Mandelöl sehr ähnliches Öl.

Eigenschaften. Das Haselnußöl ist goldgelb, klar, geruchlos, von einem milden, sehr angenehmen Geschmack.

(Physikalische und chemische Konstanten des Haselnußöles und der Fettsäuren s. Seite 197.)

Zusammensetzung. Die Säurezahl des Haselnußöles beträgt nach Filsinger²)  $3.2=1.6\,\%$  freier auf Ölsäure berechneter Fettsäuren, Tortelli und Pergami fanden in einer Probe die Säurezahl  $0.18=0.09\,\%$  freie Fettsäuren.

<sup>3</sup>) Filsinger, Chem. Ztg. 1892, 792.

<sup>1)</sup> Niederstadt, Ber. deutsch. Pharm. Ges. 12, 144 (1902).

Physikalische und chemische Konstanten des Haselnußöles

Spezifi- sches Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- MeißlscheZahl	Mau- probe ° C	Autor
0,9243	—17 bis —18		_				Schädler .
0,9170		_	_				Massie
0,9170	_	192,8	86,2-86,8			35-36	De Negri u. Fabris 1)
0,9146		197,1	88,5			-	Filsinger
0,9160		187,0	87,0	95,5	0,99		Schöttler
0,9164		191,4	83,2				Soltsien <sup>2</sup> )
0,9169	_	193,7	90,2	95,6	0,99	36,2	Hanus
-	<del> 10</del>	- 1	_			_	Braconnot
-	20	-	88,0			38	Girard
	<b>-</b>	190,9		_			Tortelli u. Pergami 3)
			83,9	-			Tortelli u. Ruggeri

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Haselnußöles

Er- starrungs- punkt	Schmelz- punkt	Non-	Ver- seifungs- zahl	Mittleres Mole- kular- gewicht	Jod- zabl	Jodzahl der flüssigen Fett- säuren	Autor
9	17		_				Soltsien
19-20			_			_	Schöttler
_	25	_					Girard
	22-24				90,1		De Negri u. Fabris
_		200,6		279,7	90,6	91,3	Hanus
_	_	197,6	199,7	280,9	—	_	Tortelli u. Pergami
						97,6	Tortelli u. Ruggeri

Nach den Untersuchungen von Hanus<sup>4</sup>) besteht das Haselnußöl aus:

Ölsäure .				85 %
Palmitinsäure				9 %
Stearinsäure				1 %

De Negri und Fabris, Zeitschr. f. anal. Chem. 33, 558 (1894).
 Soltsien, Pharm. Ztg. 1893, 480.
 Tortelli und Pergami, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 9, 183 (1902).
 Hanus, Chem. Ztg. Rep. 1899, 226.

Die Gegenwart der von Schädler angegebenen Arachinsäure ist bis jetzt nicht bestätigt worden. Außer diesen Fettsäuren sollen im Haselnußöl auch noch stärker ungesättigte Säuren vorhanden sein, wie aus der von Tortelli und Ruggeri gefundenen hohen Jodzahl der flüssigen Fettsäuren hervorgeht.

Die Menge der unverseifbaren Bestandteile beträgt nach Hanus  $0.5^{-0}$ .

Das Haselnußöl wird zur Verfälschung des Mandelöles vielfach verwendet, da es diesem im Geschmacke sehr ähnlich ist; es wird durch die Schwefelsäure- und Salpetersäurereaktion, sowie durch die niedrigere Jodzahl und den niedrigeren Erstarrungspunkt leicht erkannt. Seinerseits wird Haselnußöl mit Olivenöl verfälscht, das sich durch den erhöhten Erstarrungspunkt erkennen läßt.

Verwendung. Das Haselnußöl dient als Speiseöl und zu Parfümeriezwecken. Nach Filsinger wird es auch zur Verfälschung von Schokolade verwendet. Das heißgepreßte Öl dient als Brennöl, Maschinenöl und zur Seifenfabrikation.

#### Holunderbeerenöl

Huile de sureau. — Elderberry oil. — Olio di sambuco

Vorkommen. Dieses Öl stammt aus den Beeren des roten oder Traubenholunders, Sambucus racemosa. H. Byers und P. Hopkins<sup>1</sup>) haben eine Varietät desselben Öles aus den Beeren von Sambucus racemosa arborescens erhalten.

Eigenschaften. Das durch Extraktion mit Äther gewonnene Öl ist gelb, wird aber beim Stehen dunkler und riecht im warmen Zustande deutlich nach Holunder.

Physikalische und chemische Konstanten des Holunderbeerenöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Erstarrungs- punkt bei °C	Schmelz- Punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Brechungs- index bei 20°C	Autor
0,9072 0,9171 —	—8 —3 bis —4 —		209,3 196,8 —	81,44 89,5 110,6	91,75 95,0 —	1,54 1,80 1,30	 1,4720 	Byers u. Hopkins Zellner Lewkowitsch

<sup>1)</sup> H. Byers und P. Hopkins, Journ. Amer. Soc. 24, 771 (1902).

والعالجة والمحارج بالمراح الميوان والراع فالمكار المركاني المستديد والمسكر

Physikalische	und	chemische	Konstanten	$\mathbf{der}$	Fettsäuren
v			rbeerenöles		

Schmelzpunkt  C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Autor
38 43	204,8	93	120	Byers u. Hopkins Zellner

Zusammensetzung. In der von Byers und Hopkins untersuchten Ölprobe betrug die Säurezahl 13,3 resp. 6,65% freie, auf Ölsäure berechnete Fettsäuren; die von Zellner¹) untersuchte Probe gab eine Säurezahl 3,2=1,6% freie Fettsäuren.

Beim längeren Stehen bei 15°C scheidet das Holunderbeerenöl eine weiße kristallinische Masse aus, die mit Tripalmitin identisch erscheint. Nach Byers und Hopkins bestehen auch die festen Fettsäuren des Öles ausschließlich aus Palmitinsäure. Zellner gibt an, außer der Palmitinsäure auch geringe Mengen von Arachinsäure gefunden zu haben.

Die Fettsäuren enthalten nach Byers und Hopkins 73,6% flüssige Fettsäuren. Das Holunderbeerenöl hat nach diesen Autoren folgende Zusammensetzung:

Palmitinsänre	$22,0^{\ 0}/_{0}$
Oleinsäure und Linolensäure (bestehend	
aus $92,2^{0}/_{0}$ Oleinsäure und $7,8^{0}/_{0}$	
Linolensäure)	$73,6^{0}/_{0}$
Kapronsäure, Kaprylsäure und Kaprin-	
säure	$3,0^{\circ}/_{\circ}$

Zellner gibt folgende Zusammensetzung der Fettsäuren des Holunderbeerenöles.

- 21% feste Fettsäuren (Palmitinsäure, geringe Mengen Arachinsäure nebst einer Säure von kleinerem Molekulargewicht).
- 79 % flüssige Fettsäuren (etwa zwei Drittel derselben bestehen aus Ölsäure, ein Drittel aus Linolsäure; Linolensäure und Isolinolensäure konnten nicht nachgewiesen werden).

Das Öl enthält ferner 0,66% unverseifbare Bestandteile, denen es seinen charakteristischen Geruch zu verdanken scheint. Das Unverseifbare kristallisiert in hellgelben, hexagonalen Tafeln.

<sup>1)</sup> Zellner, Monatsh. f. Chem. 23, 937 (1902).

#### Olivenöl

Huile d'olive, Huile de Provence. — Olive oil, Sweet oil, Salad oil, Virgin oil. — Olio d'oliva

Vorkommen. Olivenöl ist in dem Fruchtfleische und den Samen von Olea europaea sativa Linn., dem gemeinen Ölbaum oder Olivenbaum enthalten. Der Ölbaum wird hauptsächlich in Italien, Spanien, Südfrankreich, Griechenland, Palästina, an der marokkanischen Küste, in Amerika, besonders in Peru und Chili in großem Maßstabe kultiviert.

Die Schale, das Fleisch, der Stein und der Samen der Olive enthalten jedes ein besonderes Öl mit mehr oder weniger festen Fettsäuren; so enthält das Öl des Fleisches bedeutend weniger Palmitin und bleibt bei einer ziemlich niedrigen Temperatur noch flüssig. Der Ölgehalt der Oliven ist sehr schwankend, von 30—50 %, im Fruchtfleische bis 70 %, er verteilt sich auf die einzelnen Bestandteile der Olive wie folgt:

Darstellung. Die Darstellung des Olivenöles geschieht in verschiedener Weise. Zur Gewinnung des feinsten Öles, des Jungfernöles, wird nur das Fruchtsleisch der mit der Hand gepflückten Oliven gewonnen, diese, nachdem sie einige Tage auf einem Tuche nachgereift haben, sorgfältig geschält, daß nicht die Spur von Haut am Fleische haften bleibt, das Fleisch vom Steine getrennt, die Fleischmasse in Mörsern zerrieben, in Leinwand gepackt und ausgepreßt. Das Öl wird an einem kalten Orte einen Monat stehen gelassen und darauf filtriert. Der stark ölhaltige Rückstand liefert beim Auspressen eine zweite Sorte. Für die Darstellung der anderen Ölsorten werden die ganzen Oliven zerdrückt und in hydraulischen Pressen behandelt, wobei die ersten zwei Sorten durch kaltes Pressen erhalten werden. Für die dritte Sorte wird heiße Pressung des mit warmem Wasser versetzten Preßrückstandes angewendet; die vierte Sorte erhält man durch Auskochen der Preßrückstände mit Wasser.

Die Rückstände, die bei der Ölfabrikation als letztes Produkt, Sanza (Produkt der ersten Pressung) und Buccia (Produkt der zweiten Pressung) gewonnen werden, enthalten noch etwa 10—16 % Öl, das durch Imprägnierung mit Schwefelkohlenstoff, auch Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen wird. Das so gewonnene Öl ist bei den besten Qualitäten Sanza von olivengrüner Farbe, bei geringeren gelb, bei den minderwertigen braun.

Die größte Ölausbeute erreicht man, wenn man die zerdrückten Oliven vor dem Pressen in großen Haufen schichtet und einer kurzen Selbstgärung überläßt. In Marokko werden die Oliven in Haufen von

and the second of the second o

2—3 Meter Höhe geschichtet, mit Salz gemischt und von August bis Januar der Gärung überlassen. Im Fleische der Oliven ist ein "Olease" genanntes Enzym enthalten, das bei Gegenwart von Sauerstoff die sogenannte Gärung der Oliven hervorruft. Die Olease geht auch in das Olivenöl über und bewirkt, daß das Öl unter Abscheidung gefärbter Substanzen sich fast völlig entfärbt. Die Wirkung der Olease wird durch Belichtung sehr gefördert. Entzieht man dem Öle durch Schütteln mit Wasser die Olease, so behält dieses auch im Lichte seine Farbe bei.

Eigenschaften. Man unterscheidet zwei Hauptsorten von Olivenöl.

- 1. Speiseöle, Provenceröle, die noch durch kaltes Pressen gewonnen werden.
- a) Die feinsten Speiseöle: Jungfernöl, Provenceröl, wird nur aus dem reifsten Fruchtfleische gewonnen, ist geruchlos, von grünlichgelber, hellgoldgelber oder blaßgelber Farbe und sehr mildem und angenehmem, nach seiner Frucht erinnerndem Geschmack. Diese Öle liefert hauptsächlich die Provence, besonders Aix, Grasse, ferner Genua, Toskana und die neapolitanische Provinz Bari.

Nur einzelne Sorten, wie beispielsweise die Öle von Puglia, besitzen einen unangenehmen, bitteren und kratzenden Geschmack, der bemerkenswerterweise bei längerem Stehen verschwindet. Canzoneri¹) isolierte aus diesen Ölen Camphene, denen er den bitteren Geschmack zuschreibt, ferner Eugenol, das den Geruch bedingen soll, sowie Brenzkatechin, Gallussäure, Tannin und einen noch unbekannten Körper, der mit Ammoniak eine rote und mit Eisenchlorid eine violette Färbung gibt. Der herbe Geschmack der in Tunis hergestellten Speiseöle wird durch einen Zusatz der feinsten französischen und italienischen Speiseöle korrigiert.

- b) Gewöhnliche Speiseöle, die aus den gemahlenen Oliven von verschiedenem Reifegrad gewonnen werden; sie haben eine hellgelbe Farbe.
- 2. Baumöle oder Fabriköle, darunter versteht man die nicht genießbaren Öle, die je nach der Darstellung oder Verwendung sich einteilen lassen in Brennöle, Nachmühlenöle und Höllenöle.

Zu den letzteren gehören auch die aus stark vergorenen oder verfaulten Oliven und ebensolchen Preßrückständen dargestellten Öle, die als fermentierte Olivenöle, Tournantöle bekannt sind und in der Türkischrotfärberei ausgedehnte Verwendung finden. Das Tournantöl ist ein trübes, von freier Ölsäure stark saures, grünes Öl, das die Eigenschaft hat, mit Sodalösung geschüttelt, eine vollständige Emulsion zu bilden, die sich auch bei längerem Stehen nicht trennt.

<sup>1)</sup> Canzoneri, Gaz. chim. ital. 27, 11, 1 (1897).

Physikalische und chemische

				I Hy SIRWII.			
Spezifisches Gewicht		Erstarrungs- punkt	Verseifungs-	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichertzahl	Thermal- Maumené-
		24111			ehr	eicl	probe
bei ° C		o C				βÃ	° C
10	0,9208						
17,5	0,9159	}	_			_	
20	0,9143	]]					
12	0,9192	11					
15	0,9177						
25	0,9109	-	_				
50	0,8932					'	
94	0,8625-0,8632	)					
18	0,9139-0,9141	1	İ				
19	0,9134						
20	0,9127						
21	0,9119-0,9121						
22	0,9112-0,9114						
23	0,9106-0,9117	11					
24	0,9099-0,9101						
25	0,9094						
30	0,9060	11			1 3		
35	0,9028	<b> </b>			1 4		
15	0,9178		_		- /		
15	0,9196					_	
18¹)	0,9144						
$18^{2}$ )	0,9163	<u> </u>		<del></del>		-	
$\frac{18^{3}}{15^{4}}$	0,9199	K					
$15^{-5}$	0,9169-0,9172	}					
15 <sup>6</sup> )	0,9170-0,9196 0,9140-0,9185	,					
$15^{7}$	0,9161-0,9174	_	_		-		45 45
15	0,914-0,917		_	t-witard			45-47
15,5	9,914-0,917	}	191-196	**********			41 - 43
15 <sup>8</sup> )	0,9163	K I					
15°)	0,9160	} —			_		
20 )	0,0100	hei 2º tröb bei	,				
	-	bei 2º trüb bei — 6º scheidet sich Stearin ab	}		_		Name And
10)		+ 3 bis+4	(				
11		+9 bis+10	}	-			
15 12)	0,9145-0,9169	$-2 \operatorname{bis} + 4$	ľ _	79-89,9	95,5		
15 13)	0,916-0,918		185-196	82	20,0		32
$15^{14}$ )	0,915-0,9175	_	188–196	82-85			J4
	0,9161-0,9181		189,5-196	83			
$15^{16}$ )	0,915-0,917		187,1-195,8	80,7-91,5	111		
15,5 17)	0,9203(?)						
15,5	` `		190,9	93,67	95,14	0,3	
23 18)	0,912-0,914		188,7-203,0	81,6-84,5			

<sup>1)</sup> Gelbgrünes. 2) Blasses. 3) Dunkles. 4) Französisches. 5) Tunesisches. 6) Kalifornisches. Djerba. 12) Tunesisches Öl von Sfaxa. 12) Algerisches, 14 Proben. 13) Italienisches, 70 Proben.

Konstanten des Olivenöles

proben	Re	fraktometeran	zeige im			G :0: 1	
Brom- thermal- probe		Butter- raktometer	Oleo- refrakto- meter bei 22° C	Bre	echungsexponent	Spezifische Temperatur- reaktion	Autor
	_	<del></del>	_				Schädler
_	_		процента		.—	_	Saussure
-	_	-	_	_	_		Long
<u>-</u>	_		_	=	_		Gallipoli Clarke
- 1	-	_	_	_			Stilurell
	-	_		_	<u> </u>		Milliau
	_	_	_	_	_	_	Colby Blasdale
		_ []	_	_	_		Allen
							Pariser Laborat.
							Chateau
							Bertainchaud
_ _ _ _ _		62-62,5 			1,4703	— — —	Dugast De Negri u. Fabris Benedikt, Wolfbauer Ulzer Guozdenoviè
_	40	56,4		40	1,4635		Crossley u. Le Suew E. Dietrich

 <sup>&</sup>lt;sup>7</sup>) Kalifornisches, 11 Proben.
 <sup>8</sup>) Jungfernöl.
 <sup>9</sup>) Ordinäres.
 <sup>10</sup>) Tunesische Öle von Gabès, Safsa,
 <sup>14</sup>) Jungfernöl.
 <sup>15</sup>) Gewöhnliches.
 <sup>16</sup>) Dalmatisches.
 <sup>17</sup>) Indisches.
 <sup>18</sup>) Provenceöl.

Physikalische und chemische

N					Physikalis	CHE 0	шис	memiscue
•	Spezi	fisches Gewicht	Erstarrungs-	Verseifungs-	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichertzahl	Thermal- Maumené-
	bei <sup>o</sup> C		punkt ° C	zahl	Jouzani	Hehne	Reich	probe ° C
4	19)	 		100.000		<del> </del>		
		0,9155-0,9180	_	196-206	70 0 00 1		_	20 6 40 7
	15,5 21)	0,9162-0,9180		189,6—192,0 189,3—194,6		_		39,6-49,1
	1522	0.9175			78,5–89,8 91,40–91,70			38-52,1
	$15^{28}$	0,9170			87,45-87,87			
	15	0,9144-0,9161		190,7-195,6	83,2-89,1			
	15	091736		194,0	84,9	95,8	0,86	47,3
	15	0,9157-0,9173		189,4-193,3	80,0-86,1			
	100	0,8640		191-193	82-83	-	_	
				191,8			_	
				191,7		_	_	
	— <sup>24</sup> )			185,2	83,0		_	-
	)		_	190,5-195,0			_	
	-			187,4—197,9	78,3–86,04 82,8	_	_	
					79,18-82,3		_	
	-				78,9-86,9		_	
	— <sup>25</sup> )	_		_	78,28-83,68	94.96	_	
	— <sup>26</sup> )			<u> </u>	83,3-86,1		_	
*	$ \begin{array}{r} -26 \\ -27 \\ -28 \\ -28 \end{array} $				78,6-87,2	-	_	_
	— 23) — 29)	_			84,0	_	-	
	— 30) — 20)				79,1	_	-	
	81)	_	_	<del></del>	82,8	_		
	′				$85,0 \\ 85,02$	_	- i	
					82,0-86,6			
			_			95,43	_	
	— I		_				0,3	
		-		- 1				41,5-45,5
	i		-			_	_	42
•		-		-	-	-		40
1			-	-				44
r r			- 1	_	_		-	-
<i>‡</i>		_	_		_	-	-	
4							_	<del></del> -
4		_						
· Resonant	-		_	_	_		_	
Ė	-	-	<u> </u>			_	_	
· crient			_	-				
	_	_	-	-	_		_	
*	_		_	_	-	-		<del></del>
	1		- 1		- 1		—	
	<sup>19</sup> ) Kalifo	Baumöl. <sup>20</sup> ) Italie ornische Öle. <sup>26</sup> )	nisches Baumö Portugiesische	il, 18 Proben. <sup>2</sup> s. <sup>27</sup> ) Spanisc	<sup>n</sup> ) Kalifornische hes. <sup>28</sup> ) Gried	es, 33 Pr hisches.	roben.	<sup>22</sup> ) Marok- Türkisches.
Same year	Arrest Services	1. 26 2 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1			The state of the s		,	.9
			• •	a see a garaga ta aya	فلفتها والكواك	transalt fig	* '	ere ja ere

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup>) Baumöl. <sup>20</sup>) Italienisches Baumöl, 18 Proben. <sup>21</sup>) Kalifornisches, 33 Proben. <sup>22</sup>) Marok<sup>25</sup>) Kalifornische Öle. <sup>26</sup>) Portugiesisches. <sup>27</sup>) Spanisches. <sup>28</sup>) Griechisches. <sup>30</sup>) Türkisches.

Konstanten des Olivenöles (Fortsetzung)

Brom- thermal- probe bei bei c C	Sutter- ktometer	Oleo-	Bre		Spezifische	
bel		refrakto- meter	Brechungsexponent		Temperatur- reaktion	Autor
	4	bei 22°C	٥C		TOWATION	
				1,4703-1,4713		E. Dietrich
$\frac{-}{-}$   $\frac{-}{15,5}$   6	67,3-68,5		15.5	1,4703-1,4718	95 6-104 7	Tolman u. Munson
$-\frac{15,5}{15,5}$	66,9-69,2		15,5		94,5-109,7	j
						Ahrens u. Hett
_   _						n n
_ 25 8	59,7-62,2					Thomson u. Dunlop
25	62,6	_		1,4548		Henseval u. Deny
_   _	<del></del>	<u> </u>				Eisenstein
-   -			60			Thörner
	<del></del>					Köttstorfer
_   _				_		Valenta
-   -	_		-		_	Moore
-   -		1	_	_		Oliveri
_   _						K. Dietrich
-   -			_		_	Hübl
			_			Villavechia
_   _		_		<u>-</u>		Thomson, Ballantyne
-   -	_		_			Lengfeld u. Paparelli
_   _				_	_	Ferreira da Silva
- [-		-	-			Tortelli u. Ruggeri
_   _			-			n n
						n n
_   _					- T	Shukow
_   _			_			77.
						Visser
						Wijs
						West Knights
13,55 —						Medicus u. Scheerer Archbutt
			-			Maumené
						Baynes
					******	Tortelli
15 —		_				Hehner u. Mitchell
14,3 —						Jenkins
<b>—</b> 25	62 - 62,8					Mansfeld
	4,13-54,7					Bömer
- 20	64,5		20	1,4688		Utz
		0 bis 2				Jean
-   -		0  bis + 1,5	:			Bruyn, van Leent
-   -		+16.+3,5	.—		_	Pearmain
-   -			15	1,4698		Strohmer
			20	1,467-1,4705		Holde
-1-1			20	1,4687-1,4693		Harvey

kanisches, aus schwarzen Oliven. 28) Marokkanisches, aus grünen Oliven. 24) 106 Proben 30) Krimer. 31) Persisches.

Physikalische und chemische Konstanten

	zifisches	Erstarrungs- Schmelz-		Säure-	Ver-	Mittleres Mole-	
Ge bei °C	wicht	punkt °C	punkt ° C	zahl	seifungs- zahl	kular- gewicht	Jodzahl
			, in the second second				
$\frac{99}{15,5}$	0,8430	21	23,98-26,0			279,4	
$\frac{100}{100}$	0,8749			_			_
		$21,\!2$	26				-
		nicht unter	00 5 00 5				
		22	26,5—28,5				
	_	23,5—24,6	26-28,5	_		_	_
	_	17—22 21—22	24-27		193	_	
			26—28		ı	_	8788
		$\begin{array}{c} 21,2\\21-27\end{array}$	26,7	200,0	210,6	_	87,7
		Titertest	, –		_		_
—²)		16,9—17,15	} _				_
	_	19,45-20,0	)				
—³)	-	18,4—19,2	]} _			<u> </u>	
	_	21,5-22,9	} -				
 <sup>3</sup> )  <sup>4</sup> )		25,2-26,4				<u> </u>	-
		_	22	_	_		
			Anfang 23—24				
			Ende				
			26-27	,			
— <sup>5</sup> )			1923		_		
<sup>5</sup> )		_	28		_		
		_	21—26				
-5) -5) -6)1	_		19,2—31,0		_		
—°)		_	21,6—29,3		_		
	_		<i>'</i> —		197,1	284,1	
	_			_	_	286	90,2
			-	_	_	-	86,1
_		_	_	_	_		90,2
		- 1		_	_	_	
<sup>5</sup> )		_	_	_			****
—*)	-				_	_	
<sup>4</sup> ) <sup>5</sup> ) <sup>6</sup> )		<u> </u>	_	- 1	_	_	_
-3)		_		-	- 1	- 1	

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Algerisches. <sup>2</sup>) Feinstes toskanisches Öl. <sup>3</sup>) Toskanisches. <sup>4</sup>) Gallipoliöl.

der Fettsäuren des Olivenöles

Jodzahl der flüssigen	Azetyl-		errefrakto- teranzeige		echungs- xponent	Autor
Fettsäuren	zahl	bei O C		o C		22000
						Allen
		_	_			Archbutt
_	_	_				Hübl
	_	_	_		_	Bach
	_		_			E. Dietrich
<del></del>				_		De Negri u. Fabris
				60	1,4410	Thörner
_	10,75			-		Henseval u. Deny
-		-				Dugast
						Lewkowitsch
		-		-	P-Marine	77
						77
_				-		Pariser Laborator.
	*******	-	_	-	_	Bensemann
	_	_	_			Moerck
		_	_			Langfeld u. Paparelli
_	_	_	_	_		Blasdale
92,8	_	_	_	_		Tolman u. Munson
94,0	Triange Control		_			" " "
	4,7	_			·	Benedikt u. Ulzer
•		_		_		27 27 27
				_		Morawski u. Demski
		_	_		[	Williams
96,4—97,0		40	42,7	_		Bömer
95,5—101,5			_			Tortelli u. Ruggeri
95,5—104,2				_		
103,5	_	_	_	_		
96,3	_	-[	-	-	_	22 22 23

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Kalifornische Öle. <sup>6</sup>) Italienische Öle.

Zusammensetzung. Der Gehalt der Handelsöle an freien Fettsäuren ist sehr verschieden, er bewegt sich in ziemlich weiten Grenzen, je nach dem Ausgangsmaterial und der Darstellungsweise. Durch einen besonders hohen Säuregehalt zeichnen sich die Öle der Oliven aus, die vor dem Pressen einer Lagerung mit einer damit verbundenen Gärung unterworfen werden, sowie die Öle aus vergorenen Preßrückständen. Nach Allen sind Olivenöle mit mehr als 5% freier Fettsäuren als Maschinenöle unbrauchbar, dagegen läßt der Ölverband österreichischer Baumwollspinner für die zu Schmierzwecken zu benutzenden Öle die Säurezahl 16 zu, was einem Gehalt an freien, auf Ölsäure berechneten Fettsäuren von 8,0% entspricht.

Nachstehende Tabelle bringt die von verschiedenen Autoren gefundenen Werte für den Gehalt der Olivenöle an freien Fettsäuren.

	Olivenöl	Anzahl der Proben	Freie Fett- säuren als Ölsäure	Mittel- wert	Autor
		1	1,17		Salkowski
		1	1,66		Rechenberg
	-	1	1,27	-	Crossley u. Le Sueur
		-	22-25,1	8,05	Allen
		3	3,87-27,16	12,97	Nördlinger
Technisch	es Öl	49	kleiner als 5	_	Archbutt
27	,,	66	5—10		"
))	77 • • • • •	44	10-15	-	"
77	27	1	20-25	_	n
"	77	11	3,86—11,28		Thomson u. Ballantyne
37	" (syrisch)	1	23,88		27 27 77
"	,,	1	0,36-16,61		Thomson u. Dunlop
"	" (Mogador) .	1	24,72		<i>"</i> " "
27	" (kalifornisch)	1	1,558,33		Moerck
"	" (europäisch)	3	0,97—1,09	_	"
<b>77</b>	" (italienisch)	18	0,57-2,79		Tolman u. Munson
22	" (kalifornisch)		0,20-3,51		2) 2) 2)
"	,,	18	weniger als 5	_	Ulzer
77	27	51	510	_	"
"	,,	30	10-15	-	"
27	35 • • • •	5	15-20		77
77	,,	2	20—25		17
27	,,	1	36	- 1	"
Marokkani		-			4.3
	nwarzen Oliven).	1	4,12	-	Ahrens u. Hett
Marokkani (aus gri	isches Ol inen Oliven)	1	5,81	_	22 23 29

Die älteren Angaben, daß das Olivenöl bis zu 28% feste Fettsäuren, unter denen die Palmitinsäure vorherrscht, erwies sich nach den späteren Untersuchungen als nicht absolut einwandsfrei. Tolman und Munson fanden in 18 echten italienischen Olivenölproben einen Gehalt an festen Fettsäuren, der zwischen einem Minimum von 5% und einem Maximum von 17,72% schwankte; in 38 kalifornischen Ölproben betrug der Gehalt nur 2% bis 12,96%. Außer der Palmitinsäure enthalten die festen Fettsäuren nur geringe Mengen von Arachinsäure, aber keine Stearinsäure, wie aus den Untersuchungen von Hehner und Mitchell hervorgeht. Dagegen isolierten Holde und Stange etwa 1½% eines festen gemischten Glyzerides mit der Verseifungszahl 196,1 und der Jodzahl 30, das sie als ein Oleodimargarin angenommen haben. Ferner sei noch bemerkt, daß die chinesischen Öle aus der Sfaxgegend nach Bartainchaud 25% fester Fettsäuren enthalten; diese Öle scheiden aber schon bei +9 bis + 10° C "Stearin" ab.

Nach den älteren Angaben sollten die flüssigen Fettsäuren des Olivenöles aus reiner Ölsäure und zwar etwa 72% bestehen. Das ist aber unhaltbar, weil die Jodzahl des Öles bei diesem Oleingehalte 62,0 sein müßte, während sie in der Tat im Mittel zu 82,8 gefunden wurde. Das deutet auf die Anwesenheit einer höheren ungesättigten Fettsäure hin. Hazura und Grüssner ist es auch gelungen, aus dem flüssigen Anteil des Olivenöles außer Ölsäure noch etwa 7% Linolsäure nachzuweisen.

Der Gehalt des Olivenöles an unverseifbaren Bestandteilen beträgt nach Thomson und Ballantyne in 12 Proben 1,04 bis 1,42%, nach Thomson und Dunlop in fünf Proben 1,24 bis 1,62%, nach Huwart 0,7 bis 0,8%. Das Unverseifbare besteht nach Bömer und Soltsien und nach Gill und Tufts nicht, wie früher angenommen wurde, aus Cholesterin, sondern aus Phytosterin. Neben dem Phytosterin soll das Unverseifbare nach Sani ein noch unbekanntes Öl enthalten, das in Äther, Benzin, Schwefelkohlenstoff und in absolutem Alkohol leicht löslich, in verdünntem Alkohol unlöslich ist.

Da mit der Qualität des Olivenöles auch seine physikalischen und chemischen Eigenschaften variieren, da ferner die Konstanten bei manchen Ölsorten von der Norm der reinen Olivenöle beträchtlich abweichen und dadurch den Nachweis von Verfälschungen sehr erschweren, so empfiehlt es sich, bei der Untersuchung einige der Konstanten zu bestimmen.

Das spezifische Gewicht des reinen Olivenöles liegt bei 15°C zwischen 0,914 und 0,917, steigt bei den heißgepreßten Ölen auf 0,920. Der Einfluß freier Fettsäuren äußert sich in der Erniedrigung des spezifischen Gewichtes. Allen fand, daß je 5°/o freier Fettsäuren das spezifische Gewicht um etwa 0,0007 erniedrigen. Öle von hohem spezifischem Gewicht sind gewöhnlich dunkel; ist das spezifische Gewicht eines hellen Olivenöles größer als 0,917, muß es als verdächtig angesehen

werden und ist wahrscheinlich mit Baumwollsamenöl, Sesamöl oder Mohnöl versetzt. Dagegen läßt sich ein Zusatz von Rüböl oder Arachisöl nicht nachweisen, da die Unterschiede in den spezifischen Gewichten der einzelnen Öle zu gering sind.

Sesamöl, Baumwollsamenöl, Mohnöl weist man mit Leichtigkeit mittels des im Pariser städtischen Laboratorium angewandten "Aréomètere thermique" nach, das so konstruiert ist, daß die Anzeigen der Spindel und des im Inneren des Aräometers befindlichen Thermometers in reinem Olivenöl stets gleich sind, differieren aber untereinander, wenn das Öl verfälscht ist. Erdnußöl und Rüböl können mit diesem Aräometer nicht nachgewiesen werden.

Der Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt der Fettsäuren kann einen gewissen Anhaltspunkt bei der Beurteilung der Reinheit eines Olivenöles geben. Beim Nachweis einer Verfälschung darf man nicht die erhaltenen Werte mit den in den tabellarischen Zusammenstellungen befindlichen vergleichen, es empfiehlt sich vielmehr, neue Kontrollbestimmungen in reinen Ölen vorzunehmen.

De Negri und Fabris bestimmten in 213 Proben von Olivenöl den Schmelzpunkt und fanden, daß dieser bei gepreßten Ölen zwischen  $24^{\,0}$  und  $27^{\,0}$  C und bei extrahierten Ölen zwischen  $25^{\,0}$  und  $29^{\,0}$  C liegt.

Die Jodzahl. Für den Nachweis von Verfälschungen in reinem Olivenöl ist die Jodzahl eins der zuverlässigsten Mittel, da fast alle zur Verfälschung verwendeten Öle höhere Jodzahlen zeigen. Hübl fand in 20 Proben reinen Olivenöles eine Jodzahl, die zwischen 81,6 und 84,5 lag, De Negri und Fabris fanden in 203 untersuchten Ölproben ein Maximum der Jodzahlen von 88. Man darf jedoch nicht außer acht lassen, daß manche Olivenvarietäten Öle stets mit den Jodzahlen 85—88 liefern. So hat das Öl von einigen portugiesischen Varietäten die Jodzahl 87, kalifornisches Öl 88; manche dalmatinische Öle zeigen sogar die Jodzahl 92,8, nach Guozdenović beträgt das Maximum der Jodzahl 91,5. Ahrens und Hett fanden in marokkanischen Ölen enorm hohe Jodzahlen, deren Maximum 91,7 erreichte, nach Thomson und Dunlop soll die Jodzahl eines marokkanischen Öles 94,3 (nach Wijs) betragen haben. Abgesehen von diesen Ausnahmefällen, muß ein Olivenöl, dessen Jodzahl 85 überschreitet, als verdächtig angesehen werden, und es lassen sich Zusätze von trocknenden Ölen, wie Mohnöl, Hanföl bis zu 5 % und von Sesamöl, Baumwollsamenöl und Rüböl bis zu 15 % erkennen.

Goldberg fand, daß die durch Abkühlen des Olivenöles erhaltenen festen und flüssigen Glyzeride fast dieselben Jodzahlen zeigen. So fanden Todeschini und Calderario für den festen Anteil einiger Olivenöle die Jodzahl zwischen 79,1 und 79,71 und für den flüssigen Anteil zwischen 82,3 und 83,6.

Die Veränderlichkeit der Jodzahl des Olivenöles hängt von vielen Ursachen ab. Vor allem wird die Jodzahl durch die Varietät des Olivenbaumes selbst bedingt, wie bereits erwähnt. Ein Olivenöl zeigt eine um so höhere Jodzahl, je reifer die Oliven sind; die mittels Extraktionsflüssigkeiten gewonnenen Öle haben niedrigere Jodzahlen als die gepreßten Öle, entsprechend dem niedrigeren Schmelzpunkte ihrer Fettsäuren. Die aus dem Fruchtfleische gepreßten Öle absorbieren etwas weniger Jodals die aus den Kernen und dem Fruchtfleische zusammen erhaltenen Öle. Auch das Altern und Ranzigwerden des Öles übt auf die Erniedrigung der Jodzahl eine Wirkung aus. Eine Erniedrigung der Jodzahl wurde auch bei auf 60°C erhitzten Ölen beobachtet, weshalb kaltgepreßte Öle eine höhere Jodabsorptionsfähigkeit zeigen als heißgepreßte.

Die Temperaturreaktionen können insofern einen Anhaltspunkt über die Reinheit des Olivenöles geben, als dieses im Vergleiche zu den meisten zu seiner Verfälschung benutzten Ölen die niedrigsten Werte liefert. Folgende Zusammenstellung gibt die für eine Reihe von Ölen erhaltenen Temperaturerhöhungen nach dem Maumenéschen Verfahren und mit dem Tortellischen Thermoleometer.

	Nach Maumené	Nach Tortelli
Olivenöl	32—52,1	44,0
Baumwollsamenöl	50-84	78,0
Sesamöl	6368	71,3
Kolzaöl	49—92 (?)	61,2
Rapsöl	49—92 (?)	60,8
Arachisöl	45,5—67	50,6
Traubenkernöl	52—54	73,6
Maisöl	56-86	82,0
Leindotteröl	117	103,2

Nach Lengfeld und Paparelli soll zwischen der Jodzahl und der Maumenéprobe der verschiedenen Olivenöle eine zweite Proportionalität bestehen. In 13 von ihnen untersuchten Ölen fanden sie eine Temperaturerhöhung zwischen 33,5 und 41, wobei der höchsten Jodzahl die größte Temperaturerhöhung entsprach, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist.

				 		Jodzahl %	Maumenéprobe ° C
Olivenöl	Nr.	1		•		77,28	35
22	"	2				78,42	33,5
75	22	3			.	78,51	33,5
27	22	4			.	78,52	34
77	77	5				79,50	36
99	77	6				79,53	34,5
					3		14*

						Jodzahl %	Maumenéprobe ° C
Olivenöl	Nr	. 7				80,80	37
n	77	8				81,45	38
"	**	9			•	81,50	35
77	"	10				81,70	34
77	;)	11				83,35	37,5
27	77	12				85,44	36,5
77	27	13				87,15	41

Auch zwischen der Jodzahl und der Temperaturerhöhung mit Brom beobachtete Archbutt im allgemeinen eine gewisse Proportionalität, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Olivenöl	Jodzahl %	Bromthermalprobe ° C
Malaga	78,4	14,2
	78,7	13,55
	78,9	13,8
Malaga	79,3	13,8
<del></del>	81,4	14,2
_	81,4	14,35
Gallipoli	82,0	14,4
77	82,1	14,5
	82,5	14,5
_	84,2	14,45

In der Elaidinprobe liefert reines Olivenöl eine äußerst harte und lichte Masse mit einem ganz schwach grünlichen Stich, während das Elaidin der anderen nichttrocknenden Öle schmierig und orange bis bräunlich gefärbt ist, so daß die Messungen des Härtegrades reiner und verfälschter Öle bedeutende Differenzen ergeben, wie Archbutts Beobachtungen an einer Reihe von Ölen zeigen:

	Zahl der Minuten, nach deren Ablauf das Öl bei 25°C fest wird	Konsistenz
Olivenöl	230 320 9—11 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Std. 9—11 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Std. über 11 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Std.	hart butterartig sehr weich

Bemerkt sei hier, daß ein dem Sonnenlichte 14 Tage ausgesetztes Olivenöl kein festes Elaidin mehr liefert (Gintl).

Die im Handel unter dem Namen Malagaöl vorkommenden grünen Öle sind durch Zusatz von Kupferazetat grün gefärbt. Das Kupfer wird am besten nach dem Bd. I, S. 490 beschriebenen Verfahren nachgewiesen.

Nachweis von einzelnen Verfälschungsmitteln. Das Olivenöl unterliegt häufig der Verfälschung mit Sesamöl, Rüböl, Baumwollsamenöl, Mohnöl und Arachisöl, ferner mit Maisöl, Leindotteröl, Traubenkernöl, Mandelöl, Sonnenblumenöl, Senföl, sowie Kokosnußöl, Palmkernöl und Schweinefett.

Für den Nachweis der am häufigsten zur Verfälschung des Olivenöles benutzten Öle kommen die folgenden wichtigsten Methoden in Betracht:

- 1. Arachisöl. Die Jodzahl des mit Arachisöl verfälschten Olivenöles wird in der Regel höher ausfallen als bei normalem Olivenöl. Der sicherste Nachweis ist die Bestimmung der Arachinsäure.
- 2. Rüböl. Dieses wird an der Jodzahl des Öles und der flüssigen Fettsäuren, sowie am Schmelz- und Erstarrungspunkt der Fettsäuren erkannt; einen Fingerzeig gibt auch die herabgedrückte Verseifungszahl.
- 3. Sesamöl. Erkennbar durch das spezifische Gewicht, Jodzahl des Öles und der flüssigen Fettsäuren, durch die Löslichkeitsverhältnisse der Fettsäuren, sowie durch die Baudouinsche Probe. Da aber festgestellt worden war, daß manche Sorten von Olivenöl (abnorme Öle), wie Öle aus Algier und Tunis (Milliau und Domergue), manche italienische Öle (Villavecchia und Fabris), Duraolivenöl (Silva), Öl von Puglia (Canzoneri) auch Färbungen bei der Baudouinschen Reaktion geben, so empfiehlt es sich, um Irrtümer zu vermeiden, die flüssigen Fettsäuren zu untersuchen.
- 4. Baumwollsamenöl. Nachweis mittels des spezifischen Gewichtes, des Erstarrungs- und Schmelzpunktes der Fettsäuren, der Jodzahl des Öles und der flüssigen Fettsäuren, ferner durch Halphensche Reaktion, Salpetersäurereaktion, durch das Verhalten bei der Livacheschen und Elaidinprobe, durch die Becchische Reaktion.

Nach Lewkowitsch können mittels der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren geringe Mengen von Baumwollsamenöl nicht nachgewiesen werden, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Olivenöl	Baumwoll- samenöl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren						
%	%	I	II	III	IV			
100	0	95	95	104	104			
95	5	97,6	97,8	106,15	106,35			
90	10	100,2	100,6	108,3	108,7			
85	15	102,8	103,6	110,45	111,05			
80	20	105,4	106,2	112,6	113,4			
0	100	147	151	147	151			

Da die Becchische Reaktion nicht bei jedem Baumwollsamenöl positiv ausfällt, da ferner einige baumwollöfreie Olivenöle, wie Tortelli und Ruggeri sowie Tolman konstatierten, die Reaktion sehr deutlich geben, so müssen in zweifelhaften Fällen die flüssigen Fettsäuren untersucht werden. Nach Tolmans Ansicht sollen die freien Fettsäuren die Braunfärbung des Olivenöls verursachen; er empfiehlt daher, das Olivenöl vor der Ausführung der Reaktion in der Weise zu reinigen, daß man 25 ccm Öl mit 25 ccm 95 prozentigen Alkohols erwärmt und stark schüttelt und, nachdem sich die Flüssigkeiten getrennt haben, gießt man die alkoholische Lösung ab, wäscht den Rückstand mit 2 prozentiger Salpetersäure und dann mit Wasser. Mit dem auf diese Weise gereinigten Öle führt man die Becchische Reaktion aus.

5. Rizinusöl. Erkennbar am spezifischen Gewichte und an der erhöhten Azetylzahl der Fettsäuren, ferner an der Löslichkeit des Öles in Alkohol, die bei Zusatz von Rizinusöl steigt. Das Rizinusöl läßt sich auch mittels der Refraktionszahl im Oleorefraktometer (Amagat und Jean) und der Temperatur der Trübung beim Vermischen des Öles mit Eisessig nach Valenta, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Me	enge	Grade	Temperatur der Trü-
des Olivenöles	des Rizinusöles %	der Ablenkung im Refraktometer	bung nach Valenta
100	0	1	95
90	10	5	85
85	15	7	80
80	20	8,5	35
70	30	12,5	26
60	40	16,0	bei gewöhnlich. $\mathbf{t^0}$ löslich

- 6. In dem mit Kurkasöl verfälschten portugiesischen Olivenöle läßt sich ein Zusatz von 10 % an der intensiven rotbraunen Farbe erkennen, die bei der Behandlung des zu prüfenden Öles mit Salpetersäure und metallischem Kupfer auftritt.
- 7. Trocknende Öle lassen sich durch die Jodzahl, Thermalreaktionen und Hexabromidprobe erkennen.
- 8. Mineralöle weist man durch Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile nach.
- 9. Fischöle werden durch Geruch und Geschmack nachgewiesen, die beim Erwärmen hervortreten, und durch die hohe Jodzahl des Öles, sowie durch die Isolierung unlöslicher bromierter Säuren.
- 10. Schmalzöl verändert die Viskosität, erhöht den Schmelzpunkt der Fettsäuren und entwickelt Speckgeruch beim Erwärmen.

### Türkischrotöl

Türkischrotöl (Tournantöl) wird auf seinen Gehalt an freien Fettsäuren untersucht; diese betragen im Mittel etwa 25%, auf Ölsäure berechnet. Verfälschungen lassen sich durch die erhöhte Jodzahl nachweisen.

### Javaolivenöl

Vorkommen. Dieses Öl stammt aus der Java-Olive, dem Samen einer in Java heimischen Sterculiacee.

Darstellung. Es wird durch Pressen aus den zerkleinerten Samen (Hülle, Schale und Kotyledonen) gewonnen. K. Wedemeyer<sup>1</sup>) erhielt durch Extraktion der Schale 9,8% eines gelben, butterartig weichen Fettes, aus den fleischigen Kotyledonen 46,6% eines flüssigen hellgelben Öles und aus den ganzen Samen (Hülle, Schale und Fleisch) 30,3% flüssiges hellgelbes Öl.

Eigenschaften. Das gepreßte Öl sieht hellgelb, wie Olivenöl aus, hat einen schwach ranzigen Geruch, angenehmen Geschmack, ist mit Äthyläther und Petroläther in jedem Verhältnis klar mischbar und mischt sich nicht mit 95 prozentigem Alkohol. Bei Zimmertemperatur bleibt es flüssig, scheidet keine festen Anteile aus.

Physikalische und chemische Konstanten des Javaolivenöles

Spezi- fisches Gewicht bei 15°C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Azetylzahl der Fettsäuren	o Maumené- O probe	Brechungs- Exponent bei 40°C	Viskosität nach Engler bei 20°C	Autor
0,9260	187,9	76,6	95,6	0,8	23,5	158	1,4654	16,52	Wedemeyer

Zusammensetzung. Die freie Säure des Öles betrug 2,6%, berechnet auf das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren des Öles.

Die Fettsäuren gehen beim Trocknen schon bei mäßiger Wärme in einen dicken zähen Zustand über, bei längerem Erwärmen werden sie gummiartig zäh.

Sehr eigenartig verhält sich das Öl beim Erhitzen, indem es bei 240—245°C unter weiterer Selbsterhitzung plötzlich in einen kirschgummmiähnlichen Körper übergeht. Wird dieser Versuch mit einer größeren Menge Öl, etwa 1 kg, gemacht, so kann beim Ausbleiben der Kühlung die Selbsterhitzung unter gleichzeitiger gallertartiger Erstarrung so weit gehen, daß das Öl sich entzündet und die ganze Menge durch Verkohlen schwarz wird. Wird dagegen das Öl kurze Zeit auf

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) K. Wedemeyer, Über das Öl der Java-Oliven. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.u. Genußm. 12, 210 (1906).

240 °C unter Kühlung erhitzt, so daß die Temperatur durch das Selbsterhitzen nicht über 250 °C steigt, so erhält man eine zähe gummiähnliche Masse, die sich in keinem Lösungsmittel löst.

#### Olivenkernöl

Huile de noyaux d'olive. - Olive kernel oil. - Olio di noccioli d'oliva

Vorkommen. In den Samen der Olivenkerne.

Darstellung. Durch kaltes und heißes Pressen oder durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff.

Eigenschaften. Das durch Kaltpressen gewonnene Olivenkernöl hat eine goldgelbe Farbe, das heiß gepreßte Öl ist grün und das durch Extraktion erhaltene Öl ist dunkelgrün, wahrscheinlich infolge des mitextrahierten Chlorophylls. Das gepreßte Öl hat einen süßlichen, an Mandelöl erinnernden Geschmack, aber nicht den charakteristischen Geschmack des Olivenöles.

Im Gegensatz zu Olivenöl ist Olivenkernöl in Alkohol und Eisessig in jedem Verhältnis mischbar: diese Löslichkeit wird wahrscheinlich durch den hohen Gehalt an freien Fettsäuren bedingt.

Physikalische und chemische Konstanten des Olivenkernöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Azetylzahl	Brechungs- exponent bei 25°C	Autor
0,9184 bis 0,9191	182,3 bis 183,8	87,0—87,8	1,6—2,35		1,4682 bis 1,4688	Klein
0,9202	188,5	-		_		Valenta
	i i	81,8		_		v. Hübl
				22,5		Benedikt

Zusammensetzung. Das Olivenkernöl zeichnet sich, wie erwähnt, durch seinen hohen Gehalt an freien Fettsäuren. Im frischen Zustande ist das Öl fast frei von Fettsäuren; so fand Klein¹) in frisch ausgepreßten Ölen 1,0—1,78% freier auf Ölsäure berechneter Fettsäuren. Nach dem Trocknen gab der Rückstand beim Extrahieren an das Lösungsmittel ein 30,4% freie Fettsäuren enthaltendes Öl. Klein nimmt an, daß durch Berührung des Öles mit der organischen Substanz eine Hydrolyse der Glyzeride stattgefunden hat und sich freie Fettsäuren gebildet haben. Die von Benedikt untersuchte Probe zeigte einen auf Ölsäure berechneten Gehalt an freien Fettsäuren von 45,3%.

Das Olivenkernöl steht in vielen Beziehungen dem Olivenöl sehr nahe. Es ist in den Olivenölen enthalten, die durch Auspressen des

<sup>1)</sup> Klein, Zeitschr. angew. Chem. 847 (1898).

Fruchtsleisches mit den gestoßenen Kernen gewonnen werden. Die Ansicht, daß dieser Gehalt an Olivenkernöl das Olivenöl leicht ranzig macht, hat Klein durch besondere Versuche als nicht stichhaltig gefunden. Passerini¹) gibt an, daß das Jungfernöl in Berührung mit den Kernen nach längerer Zeit zwar sauer wird, wobei eine Säurezunahme proportional dem Kerngehalt stattfindet, die aber nicht von Bedeutung ist, wenn der Prozentgehalt der Olive an Kernen den normalen von 12°/o nicht überschreitet.

Von den Fettsäuren des Olivenkernöles sind Palmitinsäure und Stearinsäure identifiziert worden.

### Javamandelöl

Huile de Canaria. — Java almond oil

Vorkommen. Aus den Samenkernen von Canarium commune L., eines zu den Burseraceen gehörigen, in Niederländisch Indien der Javamandeln wegen kultivierten Baumes erhielt Pastrovich<sup>2</sup>) durch Petrolätherextraktion 65,73% und durch Pressen 56,12% eines hellgelben geruchlosen Öles von angenehmem, reinem Geschmack.

Physikalische und chemische Konstanten des Jayamandelöles

	Spezi- fisches Gewicht bei  40° C  40° C	Schmelzpunkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Refraktion im Butter- refrakto- meter bei 40° C	Autor
Extrahier-	0,9050		194,28	65,63	95,36	0,00	51,3	Pastrovich
tes Öl Gepreßtes Öl	0,9050	28,5 18 bis 28,3	194,29	65,12	95,73	0,00	51,1	27
	0,8953	,	193,5	64,7	95,5	0,10	49,5	Wedemeyer <sup>3</sup> )

(Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Javamandelöles s. Seite 218.)

Wedemeyer fand in einer Probe  $11,46\,^{\circ}/_{\circ}$  freier auf Ölsäure berechneter Fettsäuren, nach Pastrovich aber enthielt eine Ölprobe nur  $0,42-0,66\,^{\circ}/_{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Passerini, Staz. sperim agrar. ital. 37, 600 (1904).

<sup>2)</sup> Pastrovich, Über das Fett der Samen von Cannarium commune. Chem. Ztg. 1907, 781.

<sup>5)</sup> K. Wedemeyer, Seifens. Ztg. 1907, 84.

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Javamandelöles

	Spezifisches Gewicht bei 50 ° C	Er- starrungs- punkt ° C	Säurezahl	Ver- seifungs- zahl	Mittleres Mole- kular- gewicht
Extrahiertes Öl Gepreßtes Öl	0,8827 0,8824	40,95 41,0 37,2	201,55 201,58 191,1	204,94 205,21 —	278,64 278,60

	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fett- säuren	Azetyl- zahl	Refraktion im Butter- Refrakto- meter bei 40°C	Autor
Extrahiertes Öl Gepreßtes Öl	67,29 67,16	110,4 110,4	16,23 15,68	35,8 35,7	Pastrovich
Septement of .		: —		_	Wedemeyer

Zusammensetzung. Bei der Trennung der unlöslichen Fettsäuren mit Hilfe der Bleisalze wurden 44,6 % feste Fettsäuren vom mittleren Molekulargewichte 266 und 55,4 % flüssige Fettsäuren isoliert. Die festen Fettsäuren erwiesen sich nach der fraktionierten Fällung mit Magnesiumazetat als ein Gemenge von Palmitin- und Stearinsäure. Durch die Oxydation der flüssigen Fettsäuren, wobei große Mengen von Dioxystearinsäure und nur wenig Sativinsäure entstanden, wurde die Gegenwart von Ölsäure und Linolsäure nachgewiesen. Linolensäuren waren nicht vorhanden.

Die Fettsäuren des Javamandelöles bestehen annähernd aus  $29,5\,^{\circ}/_{\circ}$  Palmitinsäure,  $15,0\,^{\circ}/_{\circ}$  Stearinsäure,  $43,6\,^{\circ}/_{\circ}$  Ölsäure und  $12,5\,^{\circ}/_{\circ}$  Linolsäure.

Das Javamandelöl dürfte sich zu Speisezwecken sehr gut eignen. Das geschmolzene Öl scheidet nach längerem Stehen kugelförmige Aggregate von festen Bestandteilen ab.

Das Javamandelöl gibt weder die Halphensche noch die Baudouinsche Reaktion.

# Caŷ-doc-Öl

Vorkommen. In den Samen des Caŷ-doc-Baumes, Garcinia Tonkinensis aus der Familie der Clusiaceen.

Eigenschaften. Es ist ein zähflüssiges braunes Öl von einem schwachen Geruch. Im Rohöl findet sich noch eine größere Menge Harze und  $4,6\,^{\circ}/_{\circ}$  eines ätherischen Öles.

Chemische Konstanten des Caŷ-doc-Öles

Verseifungszahl	Jodzalıl	Reichertzahl	Autor
198,3	67,14	0,53	<sup>1</sup> )

Zusammensetzung. Die Säurezahl des Öles ist infolge der Gegenwart von Harzsäuren sehr hoch, sie beträgt 93, was einem Gehalt an freien, auf Ölsäure berechneten Fettsäuren von 46,50 % entspricht.

Die Fettsäuren bestehen hauptsächlich aus Palmitinsäure, Stearinsäure, Myristinsäure und Ölsäure, wobei der Ölsäuregehalt  $43,9\,^{\circ}/_{\circ}$ , der Glyzeringehalt  $11,96\,^{\circ}/_{\circ}$  beträgt.

Der Schmelzpunkt der Fettsäuren liegt bei 7°C, der des Gemisches der festen Fettsäuren bei 55°C.

Das Öl enthält 1,2% unverseifbare Bestandteile, die beim Lösen der Seife in Wasser zurückbleiben. Die Seife hat einen angenehmen, wahrscheinlich von der Verseifung eines Esters herrührenden Geruch.

#### Reisöl

Huile de riz. - Rice oil. - Olio di riso

Vorkommen. Das Reisöl befindet sich hauptsächlich in den Kleieschichten und dem Samenkeim des Reiskorns, Oryza sativa L., in einer Menge von etwa  $20\,\%$ .

Darstellung. Die Darstellung des Öles geschieht durch Pressen oder Extraktion des Reismehles, das, je nach der Herkunft, einen verschiedenen Ölgehalt aufweist. Ein hinterindisches Reismehl aus Rangoon enthält etwa 15% öl, gewöhnliches Reismehl nur 8—12%.

Eigenschaften, Das Öl stellt eine halbseste Fettmasse von schmutziggrünlicher Farbe dar.

Physikalische und chemische Konstanten des Reisöles

	pezifisches Gewicht	Schmelz- Ver- punkt seifungs- o C zahl		Jodzahl	Reichert- Meißlsche- Zahl	Autor
			193,2	96,4		Smetham
15	0,9075		193,1	100,35		Browne
99	0,8907	24	193,5	91,55	1,1	27

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Reisöles

Schmelzpunkt  C	Mittleres Mole- kulargewicht	Autor
36	289,3	Browne

<sup>1)</sup> Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 10, 88 (1908).

Zusammensetzung. Das aus ganzen Reiskörnern ausgepreßte Öl ist in frischem Zustande fast neutral, etwa 6,9% freier Fettsäuren, dagegen zeigt das aus Reiskleie dargestellte Öl sofort nach dem Mahlen einen bedeutenden Säuregehalt, etwa 12,5%, der sehr rasch zunimmt. So fand Smetham 1) in einer Probe 31,6-72,2% freier Fettsäuren und Browne<sup>2</sup>) 83<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Browne führt diese Erscheinung auf die Wirkung eines Fermentes, der Lipase zurück, die darin besteht, daß das Öl, wenn die Ölzellen der atmosphärischen Luft ausgesetzt werden, wie beim Keimen des Samens oder beim Mahlen desselben, in Fettsäure und Glyzerin gespalten wird. Den Nachweis eines Fermentes in der Reiskleie führt Browne in der Weise herbei, indem er 20 ccm eines in der Kälte dargestellten 20 prozentigen Extraktes der Reiskleie mit Rizinusöl versetzte, wobei die Émulsion nach 24 Stunden saure Reaktion zeigte und nach einer Woche der Gehalt der freien Fettsäuren auf 16°/0 stieg. Das Vorkommen einer Lipase geht auch aus dem Versuche, das Ferment abzutüten, mit Klarheit hervor. Wird frisch gemahlene Reiskleie bei 100° C erhitzt, so ergibt das aus dieser Kleie nach einem Monate gewonnene Öl nur 24,0  $^{\circ}/_{\circ}$  freie, auf Ölsäure berechnete Fettsäuren, während die Kontrollprobe ein Öl mit 62,2 % freier Fettsäuren liefert.

Das Reisöl enthält etwas über  $1^{\circ}/_{\circ}$  unverseifbarer Bestandteile, die aus Phytosterin zu bestehen scheinen. Die Menge der im Öl gefundenen Phosphorsäure entspricht  $0.5^{\circ}/_{\circ}$  Lecithin.

Verwendung. Das Reisöl ist seines hohen Säuregehaltes wegen als Speiseöl sowie Schmieröl vollständig ungeeignet. Es findet in der Kerzenfabrikation und Seifenfabrikation vielfache Verwendung.

# Strychnosöl. Brechnußfett

Vorkommen. Dieses Öl stammt aus den Samen der Krähenaugen oder Brechnüsse des Krähenaugenbaumes, Strychnos nux vomica L.

Darstellung. Das Öl wird aus den geschälten Samen mit Äther extrahiert, der ätherische Extrakt mehrmals mit verdünnter Salzsäure behandelt, um die Alkaloide Strychnin und Brucin zu entfernen, und der Äther verdunstet.

Eigenschaften. Das auf solche Weise erhaltene Öl in einer Menge von etwa 4%, ist gelblichbraun von eigentümlichem Geruch und unangenehmem Geschmack, das im geschmolzenen Zustande schwache Fluoreszenz zeigt. Die tiefgrüne Farbe, starke Fluoreszenz und der äußerst bittere Geschmack des von Schroeder untersuchten Öles wird auf die Gegenwart von 3,18% Alkaloide zurückgeführt.

<sup>1)</sup> Smetham, Journ. Soc. Chem. Ind. 12, 848 (1893).

<sup>\*)</sup> Browne, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 948 (1903).

Physikalische und chemische Konstanten des Strychnosöles

	zifisches ewicht	Schmelz- punkt	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche- Zahl	Reichert- Wollny- Zahl	Autor
$\frac{100}{15,5}$	0,8638	_	168,9 bis 170,6	73,8 bis 79,3	95,2		0,70 bis 1,33	Harvey u. Wilkie
20	0,8826	28 er- weicht bei 29 wird klar bei 31,2	159 bis 160,3	64,2	94,86	1,71 bis 1,76		Schroeder
	_	-	166,2	69,4	-	-	_	79
			nach Er der Al	itferung kaloide			ļ	

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Strychnosöles

Säurezahl	Mittleres Molekular- gewicht	Molekular- gewicht der Jo		Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Azetyl- zahl	Autor	
	281,2	281		94,0—96,2		Harvey u. Wilkie	
194,59	288		74,3	83,8	$16,99 \ 42,23$	Schroeder	

Der Gehalt an freien Fettsäuren ist sehr hoch und steigt sehr rasch, wie z. B. von 13,79% nach einigen Wochen auf 34,85%.

S. Gad fand in einer Ölprobe einen Gehalt au freien, auf Ölsäure berechneten Fettsäuren von 8,46—9,59%, Harvey und Wilkie in 3 Proben von 6,9%, 35,4% und 56,7%, Schroeder in einer Ölprobe von 13,79%.

Zusammensetzung. Das von Harwey und Wilkie untersuchte Öl enthielt:

Feste Fettsäuren .					24,20/0
Flüssige Fettsäuren					
Glyzerin					
Unverseifbare Bestan	dtei	le			$12,4^{\circ}/_{\circ}$

Die festen Fettsäuren bestehen, wenn man nach dem Schmelzpunkte urteilen will, aus Stearinsäure, die flüssigen aus Ölsäure. Berücksichtigt man auch die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren, so kann man die Gegenwart stärker ungesättigter Säuren wie Linol- und Linolensäure annehmen. Die Zusammensetzung einer von Schroeder untersuchten Ölprobgestaltet sich wie folgt:

Während das Unverseifbare nach Schroeder aus Phytosterin und einer kolophoniumähnlichen Masse besteht, stellt es nach Harvey und Wilkie eine gelbe, wachsartige, klebrige, dem wasserfreien Wollfet ähnliche Substanz von unangenehmem Geruch dar, die nicht als reine Phytosterin angesehen werden kann, wie aus der hohen Jodzahl her vorgeht.

Die flüchtigen Fettsäuren enthalten Buttersäure und Kaprinsäure sie stellen eine gelbe dünne Flüssigkeit dar, die beim Stehen Blättchen

und Körnchen ausscheidet.

### Paulliniaöl

Die Samen der Paullinia trigona Vell. enthalten ein hellgelbe Öl mit einem Gehalt an freien, auf Ölsäure berechneten Fettsäuren von 8.27% und einer Jodzahl von 57.6.

### Senegawurzelöl, Klapperschlangenwurzelöl

Vorkommen. Die Senega- oder Klapperschlangenwurzel, Polygals Senega L., enthält etwa 4,55 % Öl.

Eigenschaften. Es ist ein dickflüssiges, tiefdunkelbraunes Ö von mildem Geschmack und ranzigem Geruch. Das Öl löst sich leich in Petroläther, Äther, Chloroform, Azeton, Benzol und Schwefelkohlen stoff, schwer in Alkohol und Xylol.

Physikalische und chemische Konstanten des Senegawurzelöles

Spezifisches Gewicht bei 18°C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Azetyl- zahl	Autor
0,9616	193,51 bis 194,14	81,65—82,05	85,8	6,43	44,46	Schroeder 1
-		(ohne Unverseifbares) 78,13—78,61	_			

Zusammensetzung. Das Öl besteht hauptsächlich aus der Glyzeriden fester und flüssiger Fettsäuren. Die festen Fettsäuren bestehen vorwiegend aus Palmitinsäure, entsprechend etwa 7,93% Palmitin die flüssigen Fettsäuren enthalten zum größten Teil Ölsäure, entsprechend

<sup>1)</sup> Schroeder, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 13, 12 (1906).

79,29% Olein. Die flüchtigen Fettsäuren bestehen aus Essigsäure und Valeriansäure und sollen beim Stehen Salicylsäure(?) ausscheiden. Die Menge der unverseifbaren Bestandteile betrug in einer Ölprobe 12,78%.

Versetzt man die alkoholische Seifenlösung mit Wasser, so tritt eine Trübung ein und sie bekommt ein emulsionsartiges Aussehen. Diese Trübung wird auf die Gegenwart einer harzartigen Substanz, die in Petroläther unlöslich ist, und bleibt beim Lösen des Öles in Petroläther als glänzend schwarze Masse zurück, während das Öl vollständig klar wird und eine gelbbraune Farbe annimmt.

Verwendung. Das Öl findet Verwendung in der Pharmazie als Expektorans.

### Inoyöl

Vorkommen. In den Inoykernen, den Samen von Poga oleosa. Eigenschaften. Das durch Extraktion mit Petroläther in einer Menge von etwa 60% erhaltene Öl hat einen unangenehmen Geschmack und charakteristischen Geruch.

Physikalische und chemische Konstanten des Inoyöles

	zifisches ewicht	Verseifungss- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Autor
15 20	0,896 0,9091	184,49 188,0	89,75 93,0	93,0	1,45 .	— ¹) Edie ²)

Zusammensetzung. Das Öl enthält in einer von Edie untersuchten Probe 28,2% freie auf Ölsäure berechnete Fettsäuren.

Eine Ölprobe schied beim Abkühlen über Nacht eine weiße, feste Masse in einer Menge von etwa 25% ab, deren Jodzahl 78,2 war, was auf die Gegenwart einer bedeutenden Menge ungesättigter Säuren hindeutet. Der flüssige Anteil zeigte eine Jodzahl von 95,8.

Eine andere Probe dagegen blieb nach längerem Stehen klar, ohne einen Niederschlag zu geben.

#### Ximeniaöl

Huile de citron de mer. — Huile d'élozy zégué

Vorkommen. In den Samen von Ximenia Gabonensis R. = Elozy zegué = Ximenia americana L. = Ximenia Russeliana Wall., einer an der Westküste Afrikas im Gabunland, an der Küste des Golfes von Guynea heimischen Oleacee. Die Samen enthalten

<sup>1)</sup> Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 14, 58 (1907).

<sup>2)</sup> Edie, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 14, 170 (1907).

60—70%, Öl. Der Ölgehalt des entschälten Kernes beträgt nach Cl. Grimme  $^1)$ etwa 69,30%.

Darstellung geschieht durch Extraktion.

Eigenschaften. Das Ximeniaöl ist ein gelbes, dickflüssiges Öl von angenehmem Geschmack. Auch in der Kälte bleibt es vollständig klar und viskös.

Physikalische und chemische Konstanten des Ximeniaöles

Spezifisches Gewicht bei ° C	Er- starrungs- punkt	arrungs- punkt seifungs-		Jodzahl	Brechungs- index bei 20°C	Autor	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	+2	 183,1	_ 1,2	84,0	 1,4737	J. Möller <sup>2</sup> ) Grimme	

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Ximeniaöles

Schmelz- punkt ° C	Jodzahl	Mittleres Molekular- gewicht	Neutralisations- zahl	Brechungs- exponent bei 20°C	Autor
51—52	78,2	326,0	172,3	1,4596	Grimme

Zusammensetzung. Der Gehalt des Fettes an festen Fettsäuren beträgt 92,85%. Die Menge der unverseifbaren Bestandteile war in einer Probe 2,91%.

Verwendung. Als Speiseöl und zur Seifenfabrikation.

#### Maulbeersamenöl

Vorkommen. In den Samen des Maulbeerbaumes, Morus alba. Die Samen enthalten 33% Fett.

Darstellung. Durch Pressen oder Extraktion.

Eigenschaften. Das Öl ist von dickflüssiger Konsistenz, goldgelber Farbe, schwachem Geruch und angenehmem, eigentümlichem Geschmack. Es löst sich in siedendem 95-prozentigem Alkohol, in kaltem absolutem Alkohol bei 39°C und in Eisessig bei 91°C.

<sup>2</sup>) J. Möller, Dingl. polyt. Journ. 238, 430 (1880).

<sup>1)</sup> Cl. Grimme, Chem Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 17, 157 (1910).

Physikalische und chemische Konstanten des Maulbeersamenöles

	Spezifisches Gewicht bei		Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Säurezahl	Reichert- Meißlsche Zahl	im Re	raktion Zeiß- frakto- acter	Autor
Extra- hiertes Öl	$\begin{cases} 15 \\ 100 \\ 15 \end{cases}$	0,9260 0,8706	190,1	— 140,4	— 94,95	20,1	0,35	15 25	78,2 72,5	
Gepreßtes Öl	J	0,9245 — 0,8692	1	 143,3	95,57	 28,2		40 15' 25 40	63,9 77,7 71,9 63,6	Prussia¹)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Maulbeersamenöles

	Spezi- fisches Gewicht bei $\frac{100  ^{\circ}  \mathrm{C}}{15  ^{\circ}  \mathrm{C}}$	Schmelz- O punkt	e Erstarrungs-	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsänren	Mittleres Molekular- gewicht	im	aktion Zeiß- akter- akto- eter	Autor
Extra- hiertes Öl	0,8566	23,6 bis 25	20,8 bis 21,2	_			146,5	279,4 —	30 40	63,2 57,8	
	<u> </u>						. —		45	55,5	Prussia
Ge-	<b>—</b>	-	_	_			_	-	30	58,5	ĮĘ.
preßtes Öl	0,8544	22 bis 23	19,2 bis 19,6	194	199,8	144,1	159,9	280,9	40	53,3	
	l —	_							45	51,0	J

### Coulanußöl

### Huile de noix de Coula

Vorkommen. Dieses Öl stammt aus den Samen der eßbaren Coula, Coula edulis Baillon, eines an der Westküste Afrikas wachsenden Baumes. Der Fettgehalt der Nüsse beträgt nach Heckel 22—28°/0, nach Schädler 40—50°/0.

Darstellung. Durch Auspressen der Samen.

Eigenschaften. Das Coulanußöl hat eine gelbe Farbe, es besteht hauptsächlich aus den Glyzeriden der Ölsäure.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Prussia, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 17, 219 (1910).
Glikin, Fette und Lipoide. Bd. II.

# Physikalische Konstanten des Coulanußöles

Spezifisches Gewicht bei 30° C	Erstarrungspunkt • C	Schmelzpunkt  C
0,913	±0	5—6

Das Coulanußöl ist ein vorzügliches Speiseöl.

### Sapindusöl

Vorkommen. Dieses Öl wird aus den entschälten Samen von Sapindus Rarak D. C. erhalten. Die Samen liefern 26,17% Öl.

Eigenschaften. Das Sapindusöl ist von gelblicher Farbe und gehört zu den nichttrocknenden Ölen.

# Physikalische und chemische Eigenschaften des Sapindusöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Autor	
0,911	170,21	65,08	80,05	0,70	O. May 1)	

Die wasserunlöslichen Fettsäuren bestehen aus  $80,5\,^{\circ}/_{\circ}$  Ölsäure,  $15,6\,^{\circ}/_{\circ}$  Palmitinsäure und  $3,9\,^{\circ}/_{\circ}$  Stearinsäure.

#### Traubenkernöl

Huile de raisins. — Grape seed oil. — Olio di vinacciuoli.

Vorkommen. Das Traubenkernöl wird aus den Samenkernen der edlen Weinrebe, Vitis vinifera L., durch Pressen oder Extraktion in einer Menge von etwa 20% erhalten. Die Kerne der weißen Trauben sind ölreicher als die der blauen; ebenfalls sind die Kerne der süßen Trauben ölreicher als die der zuckerarmen. Ferner enthalten die Samen zur Zeit der Weinernte die größte Menge Öl, das beim Aufbewahren bedeutend abnimmt.

Eigenschaften. Das durch kalte Pressung gewonnene Öl ist geruchlos und hat eine goldgelbe Farbe und einen süßen Geschmack. Die lagernden Kerne liefern ein etwas dunkleres Öl von leicht bitterem Geschmack; das Öl zweiter Pressung ist dunkel und schmeckt bitter. Das durch heiße Pressung und durch Extraktion gewonnene Öl hat einen unangenehmen Geruch. Das extrahierte Öl hat eine dunkelolivgrüne Farbe, die durch Tierkohle entfernt werden kann.

Das Öl ist in Eisessig bei 70°C leicht löslich, die Lösung trübt sich aber schon bei 66,5°C. In Alkohol ist das Öl nur teilweise löslich.

<sup>1)</sup> O. May, Arch. Pharm. 244, 25 (1906).

Physikalische und chemische Konstanten des Traubenkernöles

Spezifi- sches Gewicht bei 15°C	1 63	Verseifungszahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Maumené- O probe	S. Refraktion	im Zeiß- refraktometer		echungs-	Autor
0,926 0,9202	—11 —15		_	_	_	_	_	_			Jobst Hollandt
0,935	bis	178,5 bis	bis	_		52-54	_		_		De Negri u. Fabris
0,9561	—13 —	179,0 178,4		92,13	0,46		_				Horn
0,9215	_	190	142,8	-	-	81–83		68,5		1,4713	Ulzer u.
_	_	_	_	_	_	_	40 50	60,0 54,5		1,4659 1,4623	Zumpfe

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Traubenkernöles

Erstarrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	seifungs- Jodzahl		Autor	
18-20	23—25		98,9—99,05		De Negri u. Fabris	
		187,4	98,65	144,5	Horn	
		_		43,7	Ulzer u. Zumpfe	

Die Säurezahl einer von Horn 1) untersuchten Ölprobe betrug 16,2, was einem Gehalt an freien Fettsäuren, auf Ölsäure berechnet, von 8,1 % entspricht. Nach Ulzer und Zumpfe²) soll das Traubenkernöl hauptsächlich aus dem Glyzeride der Linolsäure neben geringen Mengen Ölsäure, Linolensäure und wahrscheinlich auch der Rizinolsäure bestehen. Mit diesen Angaben lassen sich die Ergebnisse anderer Autoren nicht in Einklang bringen. Die niedrigen Verseifungszahlen nach De Negri und Fabris³) und Horn bestätigen die Angabe von Fitz⁴), daß das Traubenkernöl auch bedeutende Mengen Erukasäure enthält, allerdings nicht in einer Menge von nahezu 50 %. Diese von Horn gefundene hohe Azetylzahl würde im Verein mit dem hohen spezifischen Gewichte und der niedrigen Verseifungszahl auf eine große Menge von Oxyfettsäuren hinweisen, wenn nicht das von De Negri und Fabris angegebene

4) Fitz, Chem. Ber. 4, 444 (1871).

<sup>1)</sup> Horn, Mitt. Techn. Gew.-Mus. Wien 1891, 185.

<sup>2)</sup> Ulzer und Zumpfe, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 12, 109 (1905).

b) De Negri und Fabris, Zeitschr. f. anal. Chem. 33, 566 (1899).

spezifische Gewicht, sowie die Nichtmischbarkeit mit Alkohol und die Leichtlöslichkeit in Petroleumäther dagegen sprechen würden.

Verwendung. Das kaltgepreßte Öl (erster Pressung) dient zu Speisezwecken, das heißgepreßte und extrahierte Öl findet Verwendung in der Seifenfabrikation und zu Beleuchtungszwecken.

### Rizinusöl

Huile di ricin, Huile de castor. — Castor oil. — Olio di ricino.

Vorkommen. Das Öl stammt aus den Samen des gemeinen Wunderbaumes, Rizinus communis L., einer in Ostindien heimischen und in Java, in den Mittelmeerländern und in den Vereinigten Staaten kultivierten Euphorbiacee. In Indien werden zwei Varietäten des Rizinussamens kultiviert. Ricinus communis minor L. (small seeded variety), die zur Darstellung von medizinischen Ölen dient, und Ricinus communis major L. (large seeded variety), die Öle für technische Zwecke liefert.

Der Gehalt der Samen schwankt zwischen 56—60%, die Samen bestehen aus 20—24% Schalen, die reich an Mineralstoffen sind. Peckolt untersuchte eine Reihe von verschiedenen Varietäten des brasilianischen Rizinussamens und fand in diesen folgenden Ölgehalt:

						Ölgehalt der Samen- schalen	Spezifisches Gewicht des Öles	Ölgehalt der geschälten Kerne	Spezifisches Gewicht des Öles
Ricinus o	communis	L.	var.	brasiliensis	rg.	4,966	0,958	43,29	0,963
"	22	"	"	radius	-A	4,869	0,930	43,29	0,962
77	***	"	77	geminus	ü11.	2,384	0,966	45,40	0,970
π	n	"	77	microcarpus		2,950	0,939	56,17	0,971
TO:	~						'	- 1	•

Die Samen enthalten ein fettspaltendes Ferment und ein stark giftiges eiweißartiges Ferment, das Rizin.

Darstellung. Durch Auskochen, Auspressen und Extraktion.

Zur Gewinnung der besten Qualität des Öles werden die Samen vor dem Auspressen entschält. Die Samen werden von den Schalen durch Klopfen mit hölzernen Hammern befreit und alle wurmstichigen Samenteile ausgesucht. Diesem Zwecke dienen auch besondere Maschinen; die Samen passieren Walzen, die voneinander nur so weit entfernt sind, daß nur die Hülse zerbrochen wird. Die leichten Hülsen werden von den Kernen durch einen Luftstrom getrennt. Die gereinigten Samen werden zerkleinert und einer zweimaligen kalten Pressung unterworfen, worauf die dritte Pressung in der Wärme unternommen wird. Nach dem Pressen wird das Öl mit Wasser ausgekocht, um die Eiweißstoffe und Schleimstoffe durch Koagulation zu entfernen, wobei auch das Rizinusferment, das mit dem Samenmehl beim Auspressen in das

<sup>2)</sup> Peckolt, Ber. deutsch. pharm. Gesellsch. 16, 22 (1905).

Öl übergeht, zerstört wird. — Die drei Pressungen liefern 46 bis 50 % Öl.

In Amerika werden die Samen vor dem Pressen stark erwärmt, dann warm gepreßt und mehrmals mit Wasser gekocht. Um das Wasser dann zu vertreiben, wird das Öl so lange erhitzt, bis es klar geworden ist, wodurch auch die scharfen flüchtigen Stoffe verjagt werden.

Eine geringere Qualität des Rizinusöles erhält man in Italien durch Behandeln der Samen mit heißem Wasserdampf und einer darauffolgenden heißen Pressung. Das so gewonnene Öl wird mittels Tierkohle gereinigt.

Das in Indien zur Darstellung von minderwertigen Qualitäten Rizinusöl angewandte Verfahren besteht darin, daß man die Samen zuerst über freiem Feuer röstet, dann zerstampft und mit Wasser auskocht, wobei sich das Öl an der Oberfläche ansammelt und abgeschöpft wird.

Zur Gewinnung des Rizinusöles durch Extraktion wird hauptsächlich Schwefelkohlenstoff und absoluter Alkohol verwendet.

Eigenschaften. Das Rizinusöl ist ein farbloses bis grünlichgelbes, zähes, dickflüssiges, durchsichtiges Öl, das anfangs einen milden, dann kratzenden Geschmack hat, der beim italienischen und französischen Öle sehr gering, beim amerikanischen stark ausgeprägt ist. An der Luft verdickt es sich erst nach langer Zeit zu einer zähen Masse, wird aber niemals fest, im Gegensatz zu den älteren Angaben.

Das Rizinusöl ist mit absolutem Alkohol und mit Eisessig in jedem Verhältnisse mischbar; in Benzin und Petroläther ist es unlöslich. In 90 prozentigem Alkohol löst es sich bei 15°C in 2 Teilen, in 84 prozentigem in 4 Teilen, löst sich aber auch in diesem zu gleichen Teilen ohne Trübung bei 25°C. Itallie¹) bestimmte in 5 Proben Rizinusöl die Löslichkeitsverhältnisse in 90 prozentigem Alkohol.

10 ccm des Öles	erfordern zur Lösung 90 proz. Alkohol bei 20°C ccm
A bei 20°C ausgepreßt	. 26,4
B bei 50°C ausgepreßt	. 26,8
C bei 80°C ausgepreßt	. 27,8
D	. 29,4
E	. 24,0

Auf die Löslichkeit des Rizinusöles in Alkohol vom spezifischen Gewichte 0,829 gründet sich eine zollamtliche Prüfung auf Reinheit des Öles. Nach Finkener<sup>2</sup>) schüttelt man 10 ccm Öl mit 50 ccm Alkohol vom spezifischen Gewichte 0,829 bei 17,5°C in einem graduierten Zylinder. Eine dabei entstehende starke Trübung, die auch beim Erwärmen auf 20°C nicht verschwindet, zeigt einen Zusatz von noch 10°/o fremder Öle (Sesamöl, Leinöl, Rüböl, Baumwollsamenöl).

<sup>1)</sup> Itallie, Chem. Ztg. Rep. 1890, 367.

<sup>\*)</sup> Finkener, Chem. Ztg. 1886, 1500.

# Physikalische und chemische

						e onemische
Spe bei °C	ezifisches Gewicht	Erstarrungs- punkt • C	Verseifuugs- zahl	Jodzahl	Reichert- MeißlscheZahl	Azetylzahl
12 15 25 94 18	0,9699 0,9611 0,9575 0,9081 0,9602					
20 25 30 35	0,9589 0,9555 0,9522 0,9488	— 10 bis — 12	_	-		
18 15,5	0,9667 0,960—0,966		 176—178		1,4	
$\frac{99}{15,5}$	0,9096		_			_
15 15	0,9613—0,9736 0,9655 0,9653—0,9679 0,9591		181—181,5 178 178,6—180,2 183,3	84 83,6—83,9 81,4—90,6	- - 1,1	- - 149,9—150,5
$\frac{18}{20}$	0,9602 0,963—0,965	} _	180—183	83,8-85,9	_	
23	0,964 0,9637—0,9642	, _	181 176,7—179,1	84—84,5 83,7—85,3		
15 15	0,964 0,9631—0,9641		_	81,17—86,28 83,2—85,93		
	_		185,9—186,6 179—183	82—84		
			183	82-83		
_				84,4		
		_	_	86,2—87,1 83,4	_	
_				88,2 (Wijs)		
_	_	_ '				
	-	_				
_	_	<b>1</b>	*****			do-law-15
		_				
-						************
	_	-	- 1			petime
_	_					***************************************
-			_		_	Angenoments Angenoments

Konstanten des Rizinusöles

Therm	alprobe	E	Refraktom	eteranzeige im			
Mau- mené-	Brom- thermal-	r	Butter- efrakto-	Oleorefrakto- meter		Brechungs- exponent	Autor
probe OC	probe O C	o C	eter bei	bei 22° C	bei		
- V U	"0	° U			∘ C		
المنابعة المنابعة المنابعة المنابعة المنابعة المنابعة المنابعة المنابعة المنابعة المنابعة المنابعة المنابعة ا						-	Saussure
						wester	Long
							Schädler
		_				-	Stilurell
							Allen
		_					Anen
							29
					-		Valenta
					-		Shukow
				*		N-tanata	Thomson, Ballantyne
				*******	-		Lewkowitsch
	-	-	-		-	_	van Itallie
							E. Dietrich
			-	+41  bis +42,5	-	berengag	Deering u. Redwood
_		_	_			-	K. Dietrich
	-			_	_		Eisenstein
	-  -	-		-		*******	Henriques
-	-					-	Ulzer
	-	-	-	-		-	Holde
_	-	-		-  -	-		Hübl
_				-	-	*********	Wijs
	_	-		-  -	-	· ·	Wilson
47				-	-	**************************************	Visser
46			*****		-		Maumené
6-47	_	_			-	Personne	Archbutt
	15 -	_					De Negri u. Fabris Hehner u. Mitchell
	14,7	-			_		Jenkins
_	_ 2		78	_	_		White
	- 4		65,5	_	_		
	-  -	-	-  -	-43 bis $+46$			Jean
	-  -	-	- H	-37  bis + 47  -			Bruyn u. van Leent
	-  -	-	-  +	-30  bis + 42 -	-		Pearmain
_	_  -	-	_	-  1	5 1,4	4795—1,4803	Strohmer
- 1	_  -	-1		- 6	U	1,4636	Thörner

nsöles	Antor			Allen	HiiM	Tortelli u. Pergami	0	Alder Wright	Williams		Benedikt u. Ulzer		Morawski und		Thörner	Tortelli u. Ruggeri
Rizin	ingsexponent	Brechr od	1	1	·	1			1						1,4546	
sikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Rizinusöles	Azetylzahl			1		1			1	153—156 Az. Säurezahl	142,8 Az. Ver-	seifungszahl 296.2				1
er Fe	dzahl der n Fettsäuren	ot Sissüft	I			1		1				7 - Take Prompton	1		1	06,9
stanten d	Jodzahl			1	ı	-		ļ		•	1		86,6—88,3	i i	87—88	1
nische Kon	Mittleres Molekular- gewicht	c	306,6	i	1	294,3 bis	296,7	290-595	292		300		1			
und chen	Verseifungs-	(The control of the c	ı		1	183,1 bis 189—191,1		l							1	
kalische	Säure- zahl		1	[	I	183,1 bis	187,0						1			
Physi	cymejsbankt	ii ii	I		13	-		I	1		-		]		 	_ 
24	-eyanrınsteri 7 yand	ို			ന	1		Ī	Ī			<del></del>	<u> </u>			Ī
	Spezifisches Gewicht		0,9509	9968'6	-								1			_ 
	S. g	bei C	15,5	818	1	Ī		1	1		1	-	1			_ 

Zusammensetzung. Das raffinierte Rizinusöl läßt sich sehr lange Zeit aufbewahren, ohne dabei ranzig zu werden; anders verhalten sich die gewöhnlichen Ölsorten, deren Gehalt an freien Fettsäuren zwischen 0,14 bis 14,61 schwankt, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist.

Freie Fettsäuren im Rizinusöl

	Zahl der Proben	Freie Fettsäuren auf Ölsäure bezogen %	Mittel	Autor
Gepreßtes Öl	9	0,68—14,61	9,28	Nördlinger
Extrahiertes Öl	5	1,18-5,25	2,78	77
Technisches Öl	2	1,46-2,16	2,78	Thomson u. Ballantyne
Indisches Schmieröl	18	3,506,04	2,78	Ulzer
Indisches Öl	23	0,14-1,06	2,78	Deering, Redwood

Beim Einblasen von Luft in auf 150°C erhitztes Rizinusöl fand Lewkowitsch, daß mit der Dauer des Erhitzens das spezifische Gewicht, die Säurezahl, Verseifungszahl und Azetylzahl steigt, während die Jodzahl abnimmt, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Geblasenes Rizinusöl (Lewkowitsch).

	Ur- sprüng- liches Öl	1	4 Stunden bei 150°C geblasen		
Farbe	sehr hell 0,9623 1,1 179,0	hell 0,9663 1,3 182,3 83,5	hell 0,9798 2,4 185,2 79,63	hell 0,9778 2,6 184,8 78,13	orangegelb 0,9906 5,7 190,6 70,01
Azetylzahl	146,9 { 303,9 304,3	150,7 306,5 306,0	154,3 308,3 308,7	159,0 308,3 —	164,8 311,0

Das Rizinusöl besteht hauptsächlich aus Rizinolsäure, die nach Hazura und Grüßner aus zwei isomeren Säuren besteht, nämlich Rizinolsäure und Isorizinolsäure. Die beim Abkühlen des Rizinusöls sich ausscheidende feste Masse (3—4°/0) besteht nach Krafft aus Tristearin, Tririzinolein, enthält etwas Sebazinsäure, aber keine Palmitinsäure. Reines Tririzinolein ist nach Krafft fest, den flüssigen Zustand des Rizinusöls schreibt er einer Überschmelzung des Öles zu. Seine feste Säure scheint mit der von Hazura und Grüßner nachgewiesenen

Rizinolsäure oder Isorizinolsäure identisch zu sein. Juillard isolierte aus dem Rizinusöl auch etwa 1% Oxystearinsäure und Haller den Methylester der Dioxystearinsäure.

Beim Verseifen von Rizinusöl durch Erhitzen mit Wasser auf 150" C erhielt Scheurer-Kestner ein Gemisch von Rizinol- und Dirizinolsäure; bei Anwendung höherer Temperaturen polymerisiert sich letztere zu Tri-, Tetra- und Pentarizinolsäuren. Je höher polymerisiert die Säuren sind, desto geringer sind ihre sauren Eigenschaften. Auch Mayer macht auf die leichte Polymerisation der Rizinolsäuren aufmerksam.

Der Gehalt des Rizinusöles an unverseifbaren Bestandteilen beträgt nach Thomson und Ballantyne 0,30-0,37%.

Bei der Elaïdinprobe bildet Rizinusöl eine weiße feste Masse.

Rizinusöl dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts um +7,6 bis  $+9,7^{\circ}$  im 200 mm-Rohre.

Rizinusöl siedet bei 265 °C unter Zersetzung und Auftreten von Akrolein, Önanthol-Önanthsäure und ähnlichen Verbindungen. Bei der trocknen Destillation des Rizinusöles zur Darstellung von Kognaköl gehen Undecylensäure und Önanthaldehyd über, während eine sehr voluminöse, schwammige, klebrige Masse als Rückstand zurückbleibt. Den Rückstand erkannten Fendler und Thoms¹) als einen Körper von der Zusammensetzung  $C_{13}H_{58}O_5$ , der dem Anhydrid einer Triundecylensäure  $(C_{11}H_{20}O_2)_3 - H_2O$  entspricht. Unterbricht man die trockne Destillation des Rizinusöls in dem Moment, bevor sich die schwammige Substanz gebildet hat, so enthält der ölige Rückstand Glyzeride; dieser Rückstand entspricht der Zusammensetzung  $C_{105}H_{148}O_{18}$ , die das Glyzerid einer zweibasischen Triundecylensäure  $(C_8H_5)_2(C_{85}H_{58}O_5)_8$  zu sein scheint.

Beim Erhitzen des Rizinusöles auf etwa 300°C, bis 5—10°/0 seines Gewichtes abdestilliert sind, hinterbleibt ein Öl, das ganz entgegengesetzte Löslichkeitsverhältnisse als das Rizinusöl zeigt, besonders ist es in Alkohol und Eisessig fast unlöslich, mischt sich mit Mineralöl in jedem Verhältnis. Dieses Öl, "Floricin" genannt, dient zur Darstellung wasserlöslicher Fette, als Salbengrundlage und zur Darstellung medizinischer Seifen.

Fendler fand, daß bei der Umwandlung des Rizinusöls in Floricin sich die Verseifungszahl und die Jodzahl erhöhen — was mit einer Verringerung des mittleren Molekulargewichts und einer Vermehrung der Doppelbindungen verbunden ist — und die Azetylzahl erniedrigt, was auf einen Verlust an Hydroxylgruppen deutet. Fendler<sup>2</sup>) schließt daraus, daß bei der Unterbrechung der Destillation bereits eine bedeutende Menge Undecylensäureglyzerid vorhanden ist.

Rizinusöl unterscheidet sich von allen anderen Ölen, mit Ausnahme des Traubenkernöles, durch seine hohe Azetylzahl, die eins der wich-

معتمد والأحق والمائم والمنابع العافل بالأراب والمنافظ المتابع والمتابع

<sup>1)</sup> Fendler und Thoms, Arch. Pharm. 1901.

<sup>2)</sup> Fendler, Ber. deutsch. pharm. Gesellsch. 14, 185 (1904).

tigsten Anhaltspunkte bei der Beurteilung der Reinheit des Öles und zugleich die Möglichkeit liefert, die Menge des Zusatzes zu ermitteln.

Auch seine niedrige Verseifungszahl und die konstante Jodzahl

lassen Verfälschungen nachweisen.

Rizinusöl hat das höchste spezifische Gewicht und die höchste Viskosität unter allen fetten Ölen, so daß ein fremdes Öl darin durch ein niedrigeres spezifisches Gewicht als 0,960 erkannt wird. Die Ausflußgeschwindigkeit betrug nach Deering und Redwood in 23 Proben 1160—1190 Sekunden bei 100° F für 50 ccm.

Verfälschungen mit Harzöl oder geblasenen Ölen werden durch die niedrige Azetylzahl und die Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile ermittelt.

Rizinusöl auf Wasser gebracht, breitet sich langsam aus und macht die Oberfläche silberglänzend und schön irisierend. Man kann auf solche Weise 20-25 % Rizinusöl in anderen Ölen nachweisen.

Verwendung. Das Rizinusöl wird zur Darstellung von Türkischrotöl (Sulfurierungsprodukte des Rizinusöls), als Schmiermaterial, in der Seifenfabrikation und in der Medizin als Abführmittel vielfach verwendet. Für medizinische Zwecke darf nur kalt gepreßtes Öl benutzt werden. da nur dieses frei von Rizin ist.

# Pilzfette

Mit Ausnahme des Mutterkornöles sind die im Rohfett (Petrolätherextrakt) der Pilze enthaltenen Fettsäuren im freien Zustande vorhanden, das Fett ist somit gespalten. Diese Spaltung beginnt, wie Heinisch und Zellner zeigten, im lebenden Pilze, schreitet während des Trocknens und Liegens vor, ohne dabei vollständig zu werden, und daß auch andere Fette, mit dem Pilzpulver in Berührung gebracht, erheblich verseift werden.

# Fliegenpilzől

Durch Digestion der getrockneten zerkleinerten Fliegenpilze (Amanita muscaria L.) mit niedrig siedendem (40-70 °C) Petroläther durch 14 Tage erhielten Heinisch und Zellner ein braunes, dünnflüssiges Öl mit ganz schwach grünlicher Fluoreszenz, das nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur einen kristallinischen Absatz ausscheidet. Neben dem Fett liefert der Petrolätherextrakt eine geringe Menge brauner harziger Bestandteile und ein ätherisches Öl von starkem, besonders beim Erwärmen hervortretendem charakteristischem Geruch, wie er auch kochenden eßbaren Pilzen eigen ist. Die Menge des Fettes betrug 6% auf lufttrockne und 0,87% auf frische Substanz berechnet.

# Physikalische und chemische Konstanten des Fliegenpilzöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	• Schmelz- O punkt	Verseifungs- zahl	Säurezahl	Jodzahl	Helmerzahl	Reichert- MeißlscheZahl	Brechungs- exponent bei 20°C	Autor
0,9166	8—9	227	177	82	97,93	4,4	1,460—1,470	Heinisch u. Zellner

Heinisch und Zellner $^1$ ) fanden folgende Zusammensetzung für das Fliegenpilzfett:

Buttersäure als Glyzerid . . . . . geringe Mengen, Ölsäure, frei . . . . . . . . etwa 90 % vom Gesamtfett, Palmitinsäure frei und als Glyzerid . etwa 10 %,

Amanitol und stark nach Pilzen riechen-

des ätherisches Öl . . . . . geringe Menge.

Linolsäure und Linolensäure sind im Fliegenpilzfett nicht vorhanden, was sehr bemerkenswert erscheint, da die Pflanzenfette aus der Ölsäure stets mehrfach ungesättigte Säuren enthalten.

Das Öl zeigt die Elaïdinreaktion in ausgezeichneter Weise.

Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine tiefrotbraune Färbung, die mit Wasser in Gelbgrün umschlägt, diese Reaktion rührt wahrscheinlich vom Ergosterin her.

# Parasolpilzfett

Der Parasolpilz, Lepiota procera, Familie der Leucosporeen, enthält im lufttrocknen Zustande 3,21% eines blaßgelben, größtenteils festen Fettes.

Die Säurezahl der von Zellner<sup>2</sup>) untersuchten Probe war 153,5, die Verseifungszahl 202,6, somit waren 75,7% des Fettes gespalten.

Die Fettsäuren sind von halbfester Konsistenz und weißer Farbe; die unverseifbaren Bestandteile enthalten einen ergosterinartigen Körper.

#### Wollschwammfett

Der Wollschwammpilz, Gallorrheus vellereus, Familie der Leucosporeen, liefert 8,46 % eines gelben, größtenteils festen Fettes (auf lufttrockne Substanz bezogen).

Zellner fand in einer Probe eine Säurezahl von 131,6 und Verseifungszahl von 174,2, es waren also 75,5% Fett gespalten.

 <sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Heinisch und Zellner, Chemie des Fliegenpilzes. Monatshefte für Chemie.
 <sup>2</sup>) Zellner, Fettspaltende Fermente der Pilze. Monatshefte für Chemie 27,

Die Fettsäuren waren ziemlich fest, von gelblicher Farbe; das Unverseifbare enthielt einen ergosterinartigen Körper in reichlicher Menge.

### Samtfußfett

Dieses Fett stammt aus dem Samtfuß, Rhymovis atrotomentosa, Familie Dermii. Der lufttrockne Pilz enthält 3% eines gelblichen halbfesten Fettes, das an unverseifbaren Bestandteilen reich ist; unter diesen befindet sich in reichlicher Menge ein ergosterinartiger Körper.

In einer Ölprobe war die Säurezahl 75,1, die Verseifungszahl 150,2,

somit waren 50% Fett gespalten.

### Eierschwammöl

Durch Extraktion des lufttrocknen Eierschwammes, Cantharellus cibarius, der Familie Cantharelli, mit Petroläther erhält man 3,94% eines tiefgelben, dicken Öles von charakteristischem Geruch.

Die Säurezahl des Öles beträgt 102,9, Verseifungszahl 214,4, also

48 % Fett waren gespalten.

Die Fettsäuren sind ölig, von gelber Farbe. Die Menge des Unverseifbaren ist gering, darunter befindet sich ein ergosterinartiger Körper.

### Löcherpilzfett

Im schönen Löcherpilze, Boletus elegans, Familie der Polyporeen ist ein größtenteils festes, kristallinisches Fett von dunkler Farbe in einer Menge von  $2.52\,{}^{0}/_{0}$  in der Lufttrockensubstanz, enthalten.

Die Säurezahl beträgt 132,5, die Verseifungszahl 176,6, demnach

sind 75,0% Fett gespalten.

Das Fett enthält einen ergosterinartigen Körper.

#### Semmelschwammöl

Dieses Öl erhält man aus dem Semmelschwamm, Polyporus confluens, Familie der Polyporeen, in einer Menge von 22,82% auf Lufttrockensubstanz berechnet. Das Rohfett ist tief rotbraun, sehr dickflüssig. Die Hauptmenge ist unverseifbar und stellt einen harzigen, in Alkohol leicht löslichen Körper dar.

Eine Ölprobe zeigte die Säurezahl 45,06, die Verseifungszahl 76,17;

es waren somit 59,1% Fett gespalten.

Die Fettsäuren des verseifbaren Anteiles sind blaßgelb. Das Öl enthält einen ergosterinartigen Körper.

# Stachelpilzöl

Der ausgeschweifte Stachelpilz, Hydnum repandum, Familie der Hydneen, liefert bei der Extraktion 4,65% Fett, auf Lufttrockensubstanz bezogen. Das Fett ist ein gelbes Öl mit fester Ausscheidung, die einen ergosterinartigen Körper enthält.

Die Säurezahl einer Ölprobe war 126,7, die Verseifungszahl 191,0; gespalten waren also 66,3 % Fett.

Die Fettsäuren sind gelb, von halbfester Konsistenz.

### Bärentatzenöl

In der gelben Bärentatze, Clavaria flava, zur Familie der Clavariaceen gehörig, findet sich ein blaßgelbes Öl mit fester Ausscheidung, in einer Menge von 3,06%, auf Lufttrockensubstanz berechnet.

Aus der Säurezahl 122,4 und Verseifungszahl 228,2 ergibt sich,

daß das Fett zu 53,6% gespalten war.

Die Anwesenheit eines ergosterinartigen Körpers ist festgestellt. Die Fettsäuren sind gelblich, der Hauptmenge nach flüssig.

### Staubpilzfett

Der warzige Staubpilz, Lycoperdon gemmatum, Familie der Gasteromyceten enthält 1,18% Fett, auf Lufttrockensubstanz berechnet. Das Fett ist ein blaßgelbes, halbfestes Öl.

Eine Ölprobe zeigte die Säurezahl 120,2, die Verseifungszahl 223,2,

also waren 53,8% Fett gespalten.

Die Fettsäuren sind halbfest und haben eine blaßgelbe Farbe. Das Unverseifbare enthält einen ergosterinartigen Körper.

#### Mutterkornöl

Huile de seigle ergoté. - Secale oil. - Oil de segale cornuta

Vorkommen. Dieses Öl findet sich in den Samen vom Mutterkorn, secale cornutum.

Zusammensetzung. Das Öl zeichnet sich durch seinen hohen Gehalt an Oxysäuren aus. Seine Säurezahl betrug nach den Untersuchungen von Mjoën in einer Ölprobe 4,95, was einem Gehalt an freien, auf Ölsäure berechneten Fettsäuren von 2,48% entspricht. Das Öl besteht aus den Glyzeriden der

Ölsäure . . . . . zu  $68^{\circ}/_{0}$  Oxyölsäure . . . . "  $22^{\circ}/_{0}$  Palmitinsäure . . . "  $5^{\circ}/_{0}$ 

Die Menge der unverseifbaren Bestandteile beträgt 0,36 %.

(Physikal, und chemische Konstanten des Mutterkornöles s. Seite 239.)

### Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Mutterkornöles

Schmelzpunkt	Mittleres Mole- kulargewicht	Jodzahl	Azetylzahl	Autor	
39,5—42,0	306,8	75,09	75,1	Mjoën	
3839	· - !	77,31	· —	1)	
	<del>-</del>	71,10	:	Rathjen	

Physikalische und chemische Konstanten des Mutterkornöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Reichert- Meißelsche Zahl	Azetyl- zahl	Autor
0,9254	178,4	71,08	96,31	0,20	62,9	Mjoën¹)
0,9250	178,4	74,5	96,33	0,67	31,38	1
	180,2	74,1	95,84	0,61	27,43	Rathjen 2)
	179,3	73,4	96,60	0,61	28,56	),

### IV. Feste Fette

Die zu dieser Gruppe gehörenden Fette unterscheiden sich von den nichttrocknenden Ölen durch ihre Konsistenz, die im mäßigen Klima fest sind, mit Ausnahme einiger, die eine weiche, fast flüssige Konsistenz haben, wie z. B. das Lorbeeröl. In ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheidet sich diese von der vorhergehenden Gruppe durch den geringeren Gehalt an Glyzeriden flüssiger Fettsäuren und somit auch durch die niedrigere Jodzahl.

#### Lorbeerfett

Beurre de laurier. — Laurel oil. — Burro di lauro

Vorkommen. In den Früchten von Laurus nobilis L., von dem aus Asien stammenden und in Griechenland, Italien, Spanien, Frankreich kultivierten Lorbeerbaume. Die Früchte enthalten 24—26% Fett.

Darstellung. Das Fett wird durch Auspresse on der Auskochen der frischen oder getrockneten Beeren gewonnen.

Eigenschaften. Das Lorbeerfett bildet eine butterartige, körnige Masse von grüner Farbe und starkem Lorbeergeruch bei eigentümlichem, bitterem aromatischem Geschmack. Es zerfließt schon bei 30—35° C und löst sich vollständig und klar in Äther und in siedendem Alkohol, aus dem jedoch beim Abkühlen sich Kristalle von Trilaurin ausscheiden.

(Physikalische und chemische Konstanten des Lorbeerfettes und der Fettsäuren s. Seite 240.)

Zusammensetzung. Zwei von Eisenstein untersuchten Proben gaben die Säurezahlen 3,96 und 10,42, was einem Gehalte an freien auf Ölsäure berechneten Fettsäuren von 1,98% und 5,21% entspricht. Lewkowitsch fand in einer Probe die Säurezahl 26,3 = 13,05% freier Fettsäuren.

<sup>1)</sup> Mjoën, Arch. f. Pharm. 234, 278 (1894).

<sup>2)</sup> Rathjen, Schweizer Wochensch, f. Pharm. u. Chem. 48, 43 (1910).

Physikalische und chemische Konstanten des Lorbeerfettes

	ezifisches łewicht	Er- Starrings- punkt	Schmelz- O punkt	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Reichertzahl Reichertzahl		Autor
15	0,93317	_	_	_		_	3,0-3,1	Cloëz
25 30	0,9305 0,9260	]-	201,68 bis 208,74		73,9—74,6			Eisenstein
$\frac{98,5}{15,5}$	0,8806	_		198,9	_	1,6		Allen
		24	3336					Villon
	—	25	3234	197,5	67,8	-		De Negri u.
			_	197,7 bis 198,1	80,480,5			Fabris Lewko- witsch
	_		_	200,9	82,2-82,43	_	3,2	Matthes u.
		i						Sander 1)
-	-				49			Hübl
-1	— i	!			75,0—78,4	-		Wijs

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Lorbeerfettes

Erstarrungspunkt °C	Jodzahl	Autor		
14,3—15,1 (Titer)	81,—82,0	Lewkowitsch		

Es besteht hauptsächlich aus Trilaurin nebst geringen Mengen von Myristin und Stearin, sowie Harz, Chlorophyll und einem ätherischen Öle, dem es seinen aromatischen Geruch verdankt. Letzteres kann dem Fette mit Alkohol entzogen werden. Nach der hohen Jodzahl zu schließen, muß das Fett auch beträchliche Mengen von Olein enthalten. Nach Allen sollen auch geringe Mengen flüchtiger Fettsäuren enthalten sein.

Die unverseifbaren Bestandteile sind aus Myricylalkohol  $C_{30}H_{60}O$ , einem Kohlenwasserstoff, dem Lauran  $C_{20}H_{42}$ , einem öligen Körper mit der Jodzahl 191,95 und Phytin zusammengesetzt.

Verwendung. Das Lorbeerfett wird in der Pharmazie hauptsächlich in der Tierheilkunde, sowie zur Bereitung von Fliegenpapier und als Gewürz benutzt.

Lorbeerfett wird häufig mit Talg und Schweinefett verfälscht, die mit Kupfer grün gefärbt werden. Ein mit Schweinefett versetztes Lorbeeröl gibt mit Äther keine klare, sondern eine milchig trübe Lösung;

a value has it is the hear he are the section of the

<sup>1)</sup> Matthes und Sander, Arch. f. Pharm. 246, 165 (1908).

auch mittels der Phytosterinazetatprobe wird Schweinefett nachgewiesen. Im allgemeinen erhöhen tierische Fette den Schmelzpunkt und erniedrigen die Jodzahl.

### Chaulmugraöl

Huile de Chaulmougra. — Chaulmoogra oil. — Olio di Chaulmugra

Vorkommen. Ursprünglich nahm man an, daß das Chaulmugraöl aus den Samen von Gynocardia odorata stamme. Desprez hat aber nachgewiesen, daß man dieses Öl aus den Samen von Gynocardia praini erhält, die im Handel mit Samen von Hydnocarpus odoratus verfälscht vorkommen. Die Samen enthalten 40—45% Fett. Das Gynokardiaöl wird nach Lemarié aus dem "Krebaosamen" von Cambodja isoliert, dem Produkt einer oder mehrerer Spezies von Hydnocarpus (chinesisch "ta-fung-tze"). Die Samen geben beim Pressen 30%, mit Äther ausgezogen 50—52% Fett.

Nach Power und Gornall besteht aber ein Unterschied zwischen Chaulmugraöl und Gynocardiaöl, da ersteres aus den Samen von Taractogenos Kurzii King, einer in Burmah heimischen Pflanze, letzteres aus den Samen von Gynocardia odorata erhalten wird. Die Samenkerne enthalten etwa 55% und die Gesamtsamen 38% Fett.

Darstellung. Das Chaulmugraöl wird durch Pressen oder Extrahieren der Taraktogenossamen gewonnen.

Eigenschaften. In frischem Zustande ist das Chaulmugraöl bei Zimmertemperatur fest, von gelblicher Farbe, geruch- und geschmacklos. Das Öl färbt sich beim Aufbewahren oder wenn es aus älteren Samen dargestellt ist, hellbraun und nimmt einen eigenartigen, vogelleimähnlichen Geruch und Geschmack an.

Physikalische und chemische Konstanten des Chaulmugraöles

	Spezifisches Gewicht bei   ° C		Schmelz- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Optisches Drehungs- vermögen	Er- starrungs- punkt ° C	Autor
		_	 26	232,42	 92,45		14—17	Lemarié Schindel- meiser
Gepreßtes Fett Extra-	45	0,940	22—23	213,0	103,2	$[\alpha]_{D}^{15} = +52,0$		Power u. Gornall
hiertes Fett	45	0,952	22—23	208,0	104,4	$[\alpha]_{D}^{15} = +51,3$		Gornan
Gepreßtes Fett	25	0,051	_	204	90,4 bis 90,9			Lewko- witsch

Glikin, Fette und Lipoide. Bd. II.

	405 024412446240202											
Schmelz- punkt °C	punkt punkt zahl		Jodzahl	Optisches Drehungs- vermögen	Autor							
44—45	39,6	215,0 —	103,2 86,0	$\begin{bmatrix} \alpha \end{bmatrix}^{D} = +52,0$	Power u. Gornall Lewkowitsch							

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Chaulmugraöles

Zusammensetzung. Der Säuregehalt des Chaulmugraöles betrug in einer von Power und Gornall untersuchten Probe 11,95%, nach der Angabe von Schindelmeiser 12,51% und von Lewkowitsch 18,7%, auf Ölsäure berechnet.

An Fettsäuren soll Schindelmeiser durch Verseifung Palmitinsäure, Hypogäasäure und Coceinsäure (Undecylensäure) isolieren, ferner eine bei 29,5° C schmelzende rechtsdrehende [ $\alpha$ ] $_{\rm D}^{30}=+39,9°$ ) Säure der Reihe  $C_2H_{\rm 2n}O_2$ , der Schindelmeiser den Namen Gyrocardiasäure mit der Formel  $C_{21}H_{40}O_2$  beigelegt hat. Unter den Fettsäuren soll noch eine Oxyfettsäure vorhanden sein.

Die Gegenwart der Palmitinsäure wurde von Power und Gornall bestätigt. Nach ihnen bestehen die Fettsäuren des Chaulmugraöles hauptsächlich aus homologen Säuren der Chaulmugrasäurereihe  $C_nH_{2n-4}O_2$ , die sich von den isomeren Säuren der Leinölsäurereihe, daß sie zyklische Verbindungen sind, die nur ein Paar doppelgebundene Kohlenstoffatome enthalten. Das höchste Glied dieser Reihe, die Chaulmugrasäure wurde in reinem Zustande isoliert. Sie entspricht der Formel  $C_{18}H_{32}O_2$ , kristallisiert aus Petroläther in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 68° C, siedet bei 247—248° C und ist optisch aktiv,  $[\alpha]_b = +56^\circ$ . Hypogäasäure konnte nicht nachgewiesen werden; die Gynocardiasäure soll nichts anderes darstellen als Gemisch verschiedener Substanzen; weder Undecylensäure noch eine Oxysäure konnten unter den Fettsäuren des Öles aufgefunden werden.

Wie Hirschsohn nachgewiesen, kommen oft Verfälschungen des Chaulmugraüles mit Kokosnußöl, Palmöl und Vaselin vor. Kokosnußöl wird durch die niedrigere Jodzahl und höhere Verseifungszahl erkannt, Palmöl durch seine niedrigere Jodzahl, Vaselin durch seinen hohen Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen.

Verwendung. Das Chaulmugraöl wird in der Heimat als Heilmittel gegen verschiedene Krankheiten verwendet.

### Mafuratalg

Graisse de Mafouraire. — Mafura tallow. — Segi di Mafurai

Vorkommen. In den Früchten des Mafurabaumes, Mafureira oleifera Bert., Trichilia emetica Vahl, einer in Afrika und auf Madagaskar wachsenden Meliacee.

Darstellung. Zur Gewinnung des Fettes werden die Samen zerkleinert und mit Wasser ausgekocht, da durch Pressen nur wenig Fett erhalten wird. Die Samenkerne enthalten 68% und die Schalen 14% Fett. Durch Extrahieren der Gesamtmasse erhält man nur 61% Fett.

Eigenschaften. Der Mafuratalg ist gelblich gefärbt, geschmacklos, von kakaoähnlichem Geruche, zeigt strahlendes Gefüge und entwickelt bei wiederholtem Schmelzen einen unangenehmen Geruch. Er ist in Äther leicht löslich, in heißem Alkohol sehr wenig.

Physikalische und chemische Konstanten des Mafuratalges

	Spezifisches Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Autor
		36	42			Schädler
Im Laborat. dargestellt	0,925	25-33	35—41	200,08	44,85	De Negri u.
Handels- probe		30-37	35,5 bis 42,0	220,96	46,14	Fabris

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Mafuratalges

	Schmelzpunkt  C	Erstarrungspunkt <sup>o</sup> C	Jodzahl	Autor
Im Laborat.dargest.	51—54	44—47	46,92	De Negri u.
	52—55	44—48	48,19	Fabris

Zusammensetzung. Die Fettsäuren des Mafuratalges bestehen aus 55 % Ölsäure und 45 % Palmitinsäure.

Verwendung. Der hohe Schmelzpunkt der Fettsäuren macht den Mafuratalg als ein besonders geeignetes Material für die Seifen- und Kerzenfabrikation. In der Heimat dient es als Mittel gegen Hautkrankheiten.

### Pongamöl

Korungöl, Kagooöl. — Huile de Korung. — Korung oil

Vorkommen. In den Pongambohnen, den Früchten der in Ostindien, am Himalaja, auf Ceylon und Malakka heimischen Papilionacee, Pongamia glabra Vent., Dalbergia arborea Rosb., Galedupa indica Lam., Galedupa arborea Rosb., Robinia mitis L. Die Bohnen enthalten etwa 27—36,3% Fett.

Darstellung. Das Fett wird, wie gewöhnlich, durch Pressen oder Extraktion dargestellt. Durch Pressen erhielt Lépine 27% Fett, während Lewkowitsch durch Extraktion 33,7% gewinnen konnte.

Eigenschaften. Das Pongamöl, das in seiner Heimat unter den Namen: Kanoogamanoo, Kanoogoo, Kanuga-Karra, Kanuga-Chettu, Kanugoo bekannt ist, hat eine butterartige Konsistenz, schmutziggelbe bis orangebraune Farbe und einen bitteren Geschmack, der durch die Gegenwart eines Harzes bedingt wird.

Physikalische und chemische Konstanten des Pongamöles

	Spezifisches Gewicht bei		Verseifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Refr But to bei ° C	aktion im terrefrak- ometer-	Brechungs- exponent bei 25° C	Unverseif-	Autor
4-	$\frac{40}{40}$	0,93693 0,9240	183,1	89,4	1,1	40	70		6,96	Lewko- witsch
Mit Äther extrahiert	$\frac{40}{40}$	0,9352	178	94	_	40	78		9,22	77
	i	0,9289	185,1	77,8 (Wijs)		-		1,4770		Grimme

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Pongamöles

	Erstarrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt °C	Säure- zahl	Jod- zahl	Mittleres Molekular- gewicht	Brechungs- exponent bei 50°C	Autor
Mit Äther extrahiert		41					Lewko- witsch 1)
	42,5	43,8	180,1	78,8 (Wijs)	308,7	1,4637	Grimme <sup>2</sup> )

Der Gehalt des Pongamöles an freien, auf Ölsäure berechneten Fettsäuren betrug in einer aus Indien stammenden Ölprobe  $0.5\,^{\circ}/_{\circ}$ , in einer durch Extraktion mit Äther gewonnenen Probe  $3.05\,^{\circ}/_{\circ}$ .

Verwendung. Das Pongamöl findet in Indien als Brennöl und zu Heilzwecken Verwendung; es eignet sich auch für die Seifen- und Kerzenfabrikation.

#### Palmöl

Palmfett, Palmbutter. — Beurre, Huile de Palme. — Palm oil. — Olio di palma

Vorkommen. In dem Fruchtfleisch der afrikanischen Ölpalme Elaeis guinensis Jacq. und der schwarzkörnigen Ölpalme Elaeis

<sup>1)</sup> Lewkowitsch, The Analyst 28, 342 (1903).

s) Grimme, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 17, 236 (1910).

melanococca Gaert = Alfonsia oleifera Humb. Beide Arten sind in Afrika heimisch und werden jetzt in Südamerika vielfach kultiviert. Sie bilden ungeheure Waldungen längs der Westküste Afrikas zwischen Cap Blanco und St. Paul de Loando.

Das Fruchtfleisch beträgt je nach der Varietät der Palme 27 bis  $40\,^{\rm o}/_{\rm o}$  der Gesamtfrucht. Fendler¹) untersuchte vier Varietäten von Palmfrüchten und fand im Fruchtfleisch folgenden Fettgehalt

Nach den Angaben von Preuß und Strunk<sup>2</sup>) kommen in Kamerun aus den oben erwähnten Varietäten zwei weitere, die großfrüchtige und kleinfrüchtige Lisombepalme, die sich von den ersten dadurch unterscheiden, daß die Schale ihrer Frucht etwas größer ist, als bei den gewöhnlichen Palmen. Die von Preuß und Strunk erhaltenen Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Fruchtfleisch in der Frucht	o Öl in der Frucht	o Öl im Fruchtfleisch	Kerne in der Frucht	Ernöl in der Frucht	S Öl im Kerne
Kleinfrüchtige Lisombe	71,0	32,66	46,0	9,54	4,91	49,2
Großfrüchtige Lisombe, reif	71,0	44,44	62,5	12,50	6,15	48,9
Großfrüchtige Lisombe, unreif .	64,5	40,35	60,5	17,27	8,50	49,2
Gewöhnliche Palme	37,5	22,64	60,3	14,58	7,13	48,9

Darstellung. Das Palmöl wird in der Weise gewonnen, daß man die reifen Früchte von den Kernen befreit, durch Kneten, Schlagen oder Stampfen zerkleinert, die erhaltene Masse mit Wasser abspült und dann auspreßt oder mit Wasser auskocht. Ein zweites Verfahren besteht darin, daß man die Früchte eine Zeitlang in Gruben der Fäulnis unterwirft, dann in Mörsern zerstampft, die Kerne entfernt, den Brei dann in Säcke bringt und der Pressung unterwirft. Der Preßrückstand wird mit Wasser ausgekocht, wobei sich das Fett an der Oberfläche ansammelt und abgeschöpft wird. Durch Filtrieren und Kochen wird das Öl von Verunreinigungen und Wasser befreit. Das rohe Palmöl wird häufig durch Hitze, durch heiße Luft, auch mittels Ozon und Bichromatsalzsäure gebleicht.

<sup>1)</sup> Fendler, Ber. deutsch. pharm. Gesellsch. 18, 115 (1903).

<sup>2)</sup> Preuß und Strunk, Tropfenpflanzen 6, 465 (1902).

Physikalische und chemische Konstanten des Palmöles

	zifisches ewicht	2 Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Refraktion im Zeiß' Butterrefraktometer bei 40°C	Brechungs- exponent bei 60°C	Autor
1			· I							
15	0,945	ļ			l	_	_			Schädler
15	0,947	İ	32	1				47		Marpmann
	•	!	52		-	04.0	-	Τ.		Tate
15	0,9209					94,2 bis	_			Tate
	bis 0,9245			!		97,0				
10				!		31,0				Stilurell
18	0,946	-		:	_					Sururen
$\frac{50}{15,5}$	0,8930)		1	i.	1					
no ou	,	-							-	Allen
$\frac{98-99}{15,5}$	0,8586			1	İ	! 	!			
100	0,8600	1	26 hig	201 bis	51,5		,		1,4510	Thörner
11717	0,0000		37	201 015	51,5			_	1,4010	THOTHEL
		90			F0.00		0.00		)	
		38		205,52	53,38		0,86		_	
;		39		203,78	53,18		0,74	_	— <u>[</u>	Fendler <sup>1</sup> )
		37	41	201,90	57,44		1,87		[	L'ondior )
		31	35	200,80	55,68		0,90			Grill III
			30 bis						′	Winnem
			42,5					-		VV IIIIOIII
	-	_		20 <b>2,</b> 0 bis						Valenta
į				202,5					_	varenta
		1		196,3						3.5
										Moore
		_		196,4 bis	34,15	94,97		_	_	Eisenstein
		!		206,7	bis 58,50	bis 98,74				u. Rosauer
					53	00,13				PD 1
			_		99		_			Tolman u.
1					F.0					Munson
_	_	_			56					Lew-
										kowitsch
-		-			51,5		_			v. Hübl
;	********	-			51,0 bis	_				Wilson '
					bis					
					52,4					
		-	-			95,6	_			Hehner
-	-	-	-				Reichertzahl	_		Medicus u.
1			į				0,5			Scheerer
								119		

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) 1. De-Palme. 2. De-de bakui-Palme. 3. Se-de-Palme. 4. Afa-de-Palme.

Bei dieser Darstellungsweise geht jedoch der größte Teil, etwa zwei Drittel des in den Früchten enthaltenen Fettes verloren. Man ist daher in neuerer Zeit bestrebt, die Darstellung des Palmöles auf rationellem, maschinellem Wege auszuführen, indem man das Schälen und Schneiden des Fruchtfleisches in besonders konstruierten Maschinen vornimmt.

Eigenschaften. Das frische Palmöl hat eine dunkelgelbe bis orangegelbe Farbe, einen an Veilchenwurzel erinnernden Geruch und süßlichen Geschmack, bei mittlerer Temperatur eine Schmalz- oder Butterkonsistenz. Bei Luftzutritt wird es leicht ranzig und nimmt dann eine hellere Farbe an.

(Physikalische und chemische Konstanten des Palmöles s. Seite 246.) Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Palmöles

•	fisches vicht	Erstarrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt °C	Verseifungs- zahl	Mittleres Mole-kulargewicht	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Autor
$\frac{98-99}{15,5}$	0,8369	45,5	50		270			Allen
$\frac{100}{100}$	0,8701					_	_	Archbutt
		Durchschnitt 44,13 meist 44,5—45,0 selten 39—41 oder 45,5—46,2	1 1					De Schepper u. Geitel
		42,5—43,0	47,75	206,5 bis				Valenta
		42,0-49,15	<del></del> .	207,3				Eisenstein u. Rosauer
_		42-43	47-48	204		53,3		Thörner
		42,7	47,8	*******	_			v. Hübl
_		Max. 45,4—45,5 Min. 35,8—35,9	} _			_	94,6	Lewkowitsch
		******	´ —		273			Tate
-	**********		_		263	53,4		Williams
					270			Marpmann
-   -		.   _   _			-		99	Tolman und Munson

Zusammensetzung. Besonders charakteristisch ist der hohe Gehalt des Palmöles an freien Fettsäuren, der durch die rohe Darstellungweise bedingt wird, wobei das Palmöl längere Zeit sich mit gärungsfähigem Zellgewebe in Berührung befindet und auf solche Weise einer hydrolytischen Spaltung unterworfen ist. So enthält schou das frische Palmöl 12% freier Fettsäuren, während ältere Sorten einen Gehalt von mehr als 50% aufweisen können, wie Nördlinger und Fendler in älteren Proben fanden

Nördlinge	r			50,82°/o	freie	auf	Ölsäure	be rechnete	Fettsäuren
Fendler.				54,06 º/o	19	79	"	"	27
,, .				$55,07^{-0}/_{0}$	37	**	"	12	77
,, .				55,38 º/ <sub>0</sub>	"	"	33	"	>>
÷9 •				$57,18^{0}/o$	77	22	77	"	27

In ganz alten Proben kann die Hydrolyse manchmal fast vollständig sein. H. de Schepper und Geitel haben in einer Reihe von Handelssorten den Gehalt an Wasser, Verunreinigungen, Neutralfett und die Erstarrungspunkte der Fettsäuren untersucht. Folgende Tabelle bringt die von ihnen erhaltenen Resultate:

Handelsname des Öles	Wasser	Verun- reinigungen	Neutralfett	Erstarrungs- punkt der Fettsäuren
Kongo	0,780,95	0,35-0,7	16-23,0	45,90
Saltpond	3,5—12,5	0,9—1,7	15-25	46,20
Addah	4,21	0,35	18,0	44,15
Appam	3,60	0,596	25,0	45,0
Winnebah	6,73	1,375	20,0	45,6
Fernando Po	2,68	0,85	28,0	45,90
Brass	3,05	2,00	35,5	45,1
New-Calabar	3,82	0,86	40,0	45,0
Niger	3,00	0,70	40,0-47,0	45,0
Acera	2,2-5,3	0,60	53—76	44,0
Benin	2,03	0,20	59—74	45,0
Bony	3,0-6,5	1,2-2,1	44,0-88,5	
Gr. Bassa	2,4—13,1	0,63,0		
Kamerun	1,8-2,5	0,20,7	67-83	44,6
Cap Labon	3,6-6,5	0,7—1,5	5569	41,0
Cap Palmas	9,7	2,70	67	42,1
Half Jack-Jack	1,9—4,2	0,7-1,24	55,0-77,0	
Lagos	0,51,3	0,3-0,6	5868	45,0
Loando	1,5-3,0	1,01,9	68—76	44,5
Old Calabar	1,3-1,6	0,3-0,8	76-83	44,5
Gold Coast	1,98	0,50	69	41,0
Sherboro	2,6-7,0	0,31,2	60—74	42,0
Gaboon	2,0—2,8	0,3-0,7	79,0—93,0	

Auch in den Untersuchungen von Duclos ergibt sich aus dem niedrigen Glyzeringehalte, daß der Gehalt der älteren Palmölproben an freien Fettsäuren weit höher steigt, als oben augegeben wird. Bei der Hydrolyse des Palmöles scheidet sich das Glyzerin zum größten Teil aus und wird durch Dekantieren oder Ausziehen mit Wasser gewonnen. Nachstehende Tabelle bringt die Werte von Duclos:

Handelsnar	ne	des	Ö	les		Glyzerin º/o	Titer der Fettsäuren	Verun- reinigungen und Wasser %
Lagos						8,85-9,50	44,15	0,90
Whidah						8,0-8,3	43,30	0,50-1,15
Kongo						1,0	<b>46,4</b> 0	1,60
Benin						7,40	43,90	1,70
Grand Popo						7,15	43,00	1,35-2,50
Half Jack						8,25	40,20	2,10
Kamerun						8,60	44,05	2,40
Loanda						8,0	44,50	2,50
Grand Bassam .						8,0	41,00	2,50
Old Calabar						8,65	43,90	2,56
Niger						5,0-5,8	44,35	2,80
Petit Popo						8,0	43,70	2,90
Akkra						6,55	43,50	2,41-6,00
Brass						6,0	43,80	2,70-4,40
Addah						7,9	43,65-44,00	3,18
Rio Pongo						8,0	43,0	3,41
Aghweye Anaboe						6,0	44,0	3,43
Sherboro						7,1—8,0	42,7	3,50
Quittah						7,50	43,0	3,60
New Calabar .						5,0-6,7	44,65	3,94
Bonny e Opo .						8,45	44,5	4,30
Danve e Dress .						8,0	40,0	4,50
Winnebah						3,6-6,0	43,5	5,0
Lahoo						7,40	40,2	5,6
Appam						4,0	43,6	5,06,0
Sierra Leone .						7,0	43,1	6,3
Fernando Po						6,0	44,5	6,0-8,0
Saltpond						2,5	44,2	7,1—17,0
Dixcove						5,0	42,5	9,0
Manrovia						6,1	41,4	12,7

•																
Summe der Verun- reini- gungen	%	4,04		01,6	1,06	3,16	1.77	1.29	2,42	8,02	1.43	3,68	3,09	7.27	3.65	1,78
Orga- nische Verun- reini- gungen	%	0,73	0.41	71 (0	0,14	0,35	98'0	0,18	0,31	1,06	0,22	0,25	0,46	1,12	0,25	0,52
An- organische Verun- reini- gungen	%	0,37	0.80	1	0,02	0,15	60,0	90,0	0,18	98'0	0,18	0,43	0,13	2,35	0,70	0,22
Wasser	%	2,94	2.55	1	06'0	2,66	1,32	1,05	1,93	6,10	1,03	3,00	2,50	3,80	2,70	1,04
Titer.	၁့	46,05	46.19		42,80	42,00	46,08	45,60	45,38	42,75	45,85	49,15	45,70	47,60	43,30	44,98
Glyze- rin	%	5,53	6,44	`	89,9	4,56	8,79	80,6	5,00	3,19	8,17	1,15	4,95	1,55	4,06	6,25
Neutral- fett	0/0	50,73	59,12	•	61,75	42,01	83,55	85,19	55,05	29,34	75,81	10,84	45,67	14,24	38,50	58,76
Freie Fett- süuren	٥/٥	49,27	40,88		38,25	57,99	16,45	14,81	44,95	99,02	24,19	89,16	54,33	85,76	61,50	41,24
Helmer- zahl		96,53	95,98		59,97	97,11	95,58	94,97	96,13	97,31	96,13	98,74	96,65	95,84	95,90	95,35
Jod- zahl		51,20	52,78		56,38	58,50	41,83	36,87	52,78	51,38	52,80	34,39	51,97	34,15	54,20	53,18
Ver- seifungs- zahl		204,1	202,9		201,3	203,7	200,2	196,4	203,6	205,3	199,3	8,202	203,2	206,7	201,4	198,2
Säure- zahl		102,90	84,85		79,19	120,40	39,47	30,23	93,85	147,00	49,89	181,69	112,70	178,40	127,10	83,90
Herkunft			Topo Togo (Lome)	Sinoe (feinstes	Liberia)	ninder)	Kamerun	Lagos	Puam-Puam.	•	Old Calabar .	Kongo	Adda	Saltpond	Sherbro	Benin

The state of the s

Eisenstein und Rosauer zeigten an der Hand eines größeren, in der Tabelle auf Seite 250 zusammengestellten Zahlenmaterials, daß man die hohe Säurezahl auch an der erhöhten Hehnerzahl erkennen kann. Aus dieser Zusamenstellung ersieht man auch, daß mit dem Gehalte an Wasser und Verunreinigungen der Säuregehalt steigt.

Das Palmöl besteht aus Palmitinsäure, Palmitin und Olein. Die Angabe von Hazura und Grüssner, daß die flüssigen Fettsäuren geringe Mengen von Linolsäure enthalten, wurde von Benedikt und Hazura<sup>1</sup>) dadurch bestätigt, daß sie aus den Oxydationsprodukten der flüssigen Fettsäuren  $0.6\,^{0}/_{0}$  Sativinsäure erhielten. Die festen Fettsäuren bestehen nach Nördlinger<sup>2</sup>) aus  $98\,^{0}/_{0}$  Palmitinsäure,  $1\,^{0}/_{0}$  Stearinsäure und  $1\,^{0}/_{0}$  einer Heptadecylsäure  $C_{17}\,H_{34}\,O_{2}$ .

Der im Palmöl in verhältnismäßig großer Menge enthaltene Farbstoff, Lipochrom wird durch Verseifen mit Alkalien oder Kalk nicht verändert, so daß frisches Öl eine gelbe Seife gibt, die auch noch den Geruch des Palmöles zeigt; bei der sauren Verseifung wird der Farbstoff zerstört. An der Luft bleicht der Farbstoff bald aus, schneller beim Erhitzen oder durch Bleichen mit chemischen Mitteln. Der Farbstoff des Palmöles ist die Ursache einer ganzen Reihe von Farbenreaktionen, die zur Identifizierung des Öles überflüssig sind, da Palmöl schwerlich mit einem anderen Öle verwechselt wird.

Schwefelsäure färbt blaugrün.

Chlorzink gibt mit geschmolzenem Palmöl beim Umrühren eine dunkelgrüne Färbung.

Salpetersaures Quecksilberoxyd liefert zuerst eine zeisiggelbe, dann hellgrüne Farbe, die dann in lichtstrohgelb übergeht.

Verwendung. Palmöl dient zur Seifen-, Kerzen- und Stearinfabrikation, wozu auch das älteste ranzigst gewordene Öl verwendbar ist. Es wird auch in Afrika von den Eingeborenen als Speisefett, sowie als Heilmittel gegen Gicht verwendet.

#### Aouaraöl

Tukumöl. — Huile de Tucum. — Awara oil, Tucum oil. — Olio di Tucum

Vorkommen. In dem Fruchtfleische der in Französisch-Guyana wachsenden Aouarapalme, Astrocaryum vulgare Mart. Das Fruchtfleisch liefert 31% Fett.

Eigenschaften. Das Aouaraöl ist ein halbfettes Öl von gelbroter Farbe und ist dem Palmöl sehr ähnlich.

<sup>1)</sup> Benedikt und Hazura, Monatshefte f. Chem. 10: 35 (1889).

<sup>2)</sup> Nördlinger, Zeitschr. f. angew. Chem. 8, 19 (1893).

# Physikalische und chemische Konstanten des Aouaraöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Autor
0,916	196,5—197,2	74,8—75,7	Bontoux

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Aouaraöles

Erstarrungspunkt  OC	Verseifungs- zahl	Mittleres Molekulargewicht	Autor
32,2	198,5—199,7	281	Bontoux

Die Säurezahl betrug 31,4, entsprechend 15,7  $^{\rm 0/o}$  freier Fettsäuren als Ölsäure berechnet.

# Sunteitalg 1)

Vorkommen. Dieses Fett findet sich in den Samen einer auf Sumatra heimischen Sapotacee, Palaquium oleosum Blanco.

Eigenschaften. Der Sunteitalg ist ein weißes, weiches Fett von süßlichem Geschmack. Es wird in Indien zu Speisezwecken verbraucht.

### Kelakkifett

Vorkommen. In den Samen von Payena laneifolia Burck. Eigenschaften. Dieses Fett ist dem Njatuotalg sehr ähnlich und findet die gleiche Verwendung (Lewkowitsch)<sup>2</sup>).

# Bengkutalg

Vorkommen. In den Samen von Payena latifolia Burck. Eigenschaften. Bengkutalg hat einen an bittere Mandeln erinnernden Geruch und angenehmen Geschmack.

# Karapafett, Tulukunaöl, Tulukunafett, Andirobaöl\*)

Huile (Beure) de Touloucouna, de Carapa. — Carapa oil, Grab wood oil, Andiroba oil. — Olio di carapa

Vorkommen. In den Samen der Pflanzen, die zu dem Genus Carapa gehören, wie Carapa guyanensis Aubl. = Carapa Touloucouna Guil. und Pers. = Persoonia guareoldes W. und Carapa

<sup>1)</sup> Lewkowitsch, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 13, 34 (1906).
2) Lewkowitsch. l. c.

<sup>\*)</sup> Siehe Karapaöl.

Molucensis Lam. = Carapa indica Juss. = Xylocarpus molucensis Roen., dem in Westindien, Guyana, Brasilien, im französischen Sudan, an der westafrikanischen Küste heimischen und zur Familie der Meliaceen gehörenden Krapholzbaume. Der Fettgehalt der Samen von Carapa guyanensis beträgt 70%, von Carapa molucensis 40—50%.

Darstellung. Die Gewinnung des Karapafettes geschieht in der Weise, daß man zuerst die ganzen Samen kocht, 8—10 Tage der Luft aussetzt, dann von der Schale befreit und zerkleinert; hierauf setzt man sie in Gefäßen der Wirkung der Sonne aus, wobei ein Teil des Fettes heraustritt, das man abgießt, die Rückstände werden zermalen und der Pressung unterworfen.

Eigenschaften. Das Karapafett hat eine weiße bis hellgelbe Farbe, ist fest und halb durchsichtig, geruchlos und von bitterem Geschmack, der von geringen Mengen Strychnin herrühren soll. Der bittere Geschmack läßt sich durch wiederholtes und anhaltendes Kochen mit Wasser entfernen. In Äther löst es sich sehr leicht, in Alkohol nur wenig.

Physikalische und chemische Konstanten des Karapafettes

Spezifisches Gewicht		Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt °C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Autor
15	0,912		30,7			95,5		Milliau ¹)
$\frac{12,5}{12,5}$	0,9225	-		195,6	Bromzahl 41	93,7	_	Deering 2)
		18	2325			-		Schädler
		36	31	239	72,1		2,2	Hanau <sup>3</sup> )

Der Schmelzpunkt der Fettsäuren des Karapafettes liegt nach Milliau bei 56,4°C, nach Deering bei 38,9°C.

Zusammensetzung. Der Gehalt an freien Fettsäuren betrug in einer Probe 11,3%, als Ölsäure berechnet.

Die festen Fettsäuren des Karapafettes bestehen nach Milliau aus  $80\,\%$  Stearinsäure und  $20\,\%$  Palmitinsäure. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $69\,\%$  C.

Die flüssigen Fettsäuren bestehen fast ausschließlich aus Ölsäure und betragen 49  $^{0}/_{0}$  der Gesamtfettsäuren.

Verwendung. Das Karapafett findet in der Stearin- und Seifenfabrikation vielfache Verwendung, wird auch als Brennöl und Heilmittel benutzt.

<sup>1)</sup> Milliau, Les Corps gras ind. 1899.

<sup>2)</sup> Deering, Journ. Soc. Chem. Ind. 17, 1156 (1899).

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>) Hanau, Ann. del Labor. chim. delle Gabelle 1891-1892.

### Psidium-Guajavafett

Vorkommen. In den Blättern (Djamboeblättern) von Psidium Guajava Raddi = Psidium sapidissimum Jack., einer in Westindien und Südamerika heimischen, zur Familie der Myrtaceen gehörenden Pflanze. Die Blätter enthalten 6%.

Eigenschaften. Das Psidium-Guajavafett ist von hellgrüner Farbe, aromatischem Geruch und wachsartiger Konsistenz. Es ist in Chloroform leicht, in Äther und Alkohol nicht vollständig löslich.

Zusammensetzung. Nach der Angabe von Altau zeigte eine Probe die Säurezahl 95, was einem Gehalt an freien als Ölsäure berechneten Fettsäuren von 47,5% entspricht. Die Verseifungszahl war 137 und die Jodzahl 199.

### Rübsensamenfett

Vorkommen. Dieses Fett ist in den Samen der Zuckerrübe, Beta vulgaris L. enthalten. Der Fettgehalt beträgt nach Strohmer und Fallada<sup>1</sup>) 17,82%. Es enthält nur geringe Mengen freier Fettsäuren und ist fast vollständig unverseifbar.

## Anisospermafett

Vorkommen. In den Samen von Anisosperma passiflora Manso, einer Cucurbitacee. Die Samen enthalten 20,83% Fett, das eine talgartige Konsistenz und ein spezifisches Gewicht von 0,902 bei 22% hat.

# Malukangbutter

Vorkommen. In den Samen einer am oberen Nil, in Togo und Dahome wachsenden Flacourtiacee, Polygala butyracea Heck. Der Fettgehalt der Samen beträgt 35,20%.

Eigenschaften. Die Malukangbutter stellt ein gelbes, angenehm schmeckendes Fett dar, das bei 35°C zu schmelzen beginnt und bei 52°C vollständig klar wird.

Zusammensetzung. Die Malukangbutter besteht aus:

PP				 	⊃~ "	LOUGE	ostone aus
Triolein .	•	•					$31.5^{\circ}/_{\circ}$
Tripalmitin		•					57,5 %
Trimyristin		•					$6.2^{0/0}$
Palmitinsäur	e						4.8%
Ameisensäur	e						,
Essigsäure							1 70.00

Verwendung. Das Fett sowie die Samen werden zum Würzen von Speisen benutzt.

The specific states the state of the state o

<sup>1)</sup> Strohmer und Fallada, Österr. Zeitschr. f. Zucker-Ind. 35, 12 (1906).

### Kadamfett

### Kadam seed fat

Vorkommen. Dieses Fett stammt aus den Samenkernen von Hodgsonia (Trichosanthes) Kadam Miq., einer zu der Familie der Cucurbitaceen gehörenden und in Padang (Sumatra) vorkommenden Kletterpflanze. Die Samenkerne enthalten 68,7 % Fett.

Darstellung. Zur Gewinnung des Fettes werden die Früchte in kleine Stücke zerschnitten, einige Tage an der Sonne getrocknet und dann in Säcken der Pressung unterworfen.

Eigenschaften. Das Kadamfett ist bei gewöhnlicher Temperatur von butterartiger Konsistenz, gelber Farbe, geruch- und geschmacklos.

Physikalische und chemische Konstanten des Kadamfettes

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Schmelzpunkt C	Verseifungszahl	Jodzahl	Autor
0,919	21 —		68,96 66,0	J. Sack Niederstadt

Zusammensetzung. Das Kadamfett besteht aus 80 % Triolein und 20 % Tripalmitin. Eine andere von Sack 1 untersuchte Probe, die von bedeutend härterer Konsistenz war, enthielt 20 % Triolein und 80 % Tripalmitin. Wahrscheinlich war es der feste Teil des Kadamfettes, der sich beim Kochen ausgeschieden hat.

# Illipetalg, Mahwabutter, Bassiaöl

Beurre d'Yllipe, Huile de Mahwah. — Mahwah Butter, Illipebutter. — Burro di Illipe

Vorkommen und Darstellung. Dieses Fett wird aus den Samen der breitblättrigen Bassie oder dem Mahwabaum, Bassia latifolia Rosb. = Illipe latifolia, Bassia villosa Wall., erhalten. Dieser Baum ist in Ostindien heimisch. Die Gewinnung des Fettes geschieht durch Pressen der zerkleinerten Nüsse, die etwa 50—55% Fett liefern.

Eigenschaften. Im frischen Zustande hat der Illipetalg einen angenehmen und milden Geruch und Geschmack, eine butterartige Konsistenz, gelbe oder grünlichgelbe Farbe, die an der Luft rasch verblaßt, wobei das Fett ranzig wird.

<sup>1)</sup> Sack, De indische Mercuur 1903, 28 (April).

-	zifisches ewicht	Schmelz- O punkt	Er- Starrungs- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- MeißlscheZahl	Refraktion im Zeiß-Butter- refraktometer bei 40°C	Brechungs- exponent bei 40 ° C	Viskosität, Sekunden bei 140º F	Autor
15	0,972	43-44	36							<u> </u>	Schädler
15	0,9175	25,3	17,5	192			—				Valenta1)
			bis 18,5								
	0,9170	25,5				-		55			Marp- mann
$\frac{100}{100}$	0,8943	23-29		187,4					1,4605		Crossley u.
	bis 0,8981			bis 194,0	bis 67,85	bis 9 <b>4,</b> 95	bis 0,88	$^{ m bis}$ $52,4$	bis 1,4609	bis 107,0	Le Sueur $\frac{2}{2}$ )
$\frac{100}{100}$	0,8854	35,5 bis 36,5	24,6	194,04	29,93				·—		Sachs <sup>3</sup> )
		28-31	19-22	199,9	60,4				_		De Negri u.Fabris <sup>4</sup> )
			<u> </u>	_	29,9	_					Becker

Physikalische Konstanten der Fettsäuren des Illipetalges

Erstarrungspunkt <sup>0</sup> C	Schmelzpunkt  C	Autor
38	39,5	Valenta

Zusammensetzung. Der Illipetalg enthält nach Valenta viel freie Fettsäuren. Nördlinger fand in einer Fettprobe 28,54%, Crossley und Le Sueur fanden in 9 Proben zwischen 2,42 und 35,41% freie, auf Ölsäure berechnete Fettsäuren (s. Tabelle). Der Illipetalg besteht hauptsächlich aus Ölsäure und Palmitinsäure, und zwar in einem Verhältnis von 63,5 % zu 36,5 %.

Nach Blumenfeld und Seidl enthielt eine von ihnen untersuchte Fettprobe 1,43 % flüchtige Fettsäuren.

Crossley und Le Sueur untersuchten eine Reihe der besten in Indien als Speisefett verwendeten Fettsorten und fanden folgende Werte:

<sup>1)</sup> Valenta, Dinglers Polytechn. Journ. 251, 461 (1884).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Crossley und Le Sueur, Journ. Soc. Chem. Ind. 17, 993 (1898). <sup>3</sup>) Sachs, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15, 33 (1908).

<sup>1)</sup> De Negri und Fabris, Zeitschr. f. anal. Chem. 33, 572 (1894).

	Spezifi-		s-		न		-63	Visko	sität	
Provenienz	sches Gewicht bei 100 ° C 100 ° C	Schmelz O punkt	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Hehnerzahl	Butterrefrakto meter	Sekunden bei 140°F	Verglichen mit Wasser
Bengalen	0,8975	24,5	11,79	194,00	62,11	0,44	94,95		97,1	4,24
"	0,8962	26,0	19,15	192,60	64,88	1	_	51,8	93,8	4,10
Madras	0,8981	25,0	10,33	191,80	67,85				96,9	4,23
,,	0,8970	26,5	4,83	190,90	58,53				107,0	4,67
,,	0,8964	29,0	8,67	187,40	58,45		94,69		100,6	4,39
Nordwest-										
provinzen	0,8969	23,0	21,20	189,50	63,51				93,9	4,10
Zentral-										
provinzen	0,8971	24,0		188,80	63,01		!		96,7	4,22
Kalkutta .	0,8943	25,5	70,82	193,20	58,59	0,88			90,4	3,95
Bombay	0,8980	24,0	6,83	190,50	53,43	_		52,4	96,9	4,25

Verwendung. Das Illipefett wird in Indien zu Speisezwecken vielfach verwendet; in Europa, vornehmlich in England und Frankreich, dient es zur Kerzen- und Seifenfabrikation.

### Mowrahbutter, Bassiaöl

Beurre de Mowrah, Huile de Mowrah. — Mowrah seed oil. — Burro di Mowrah

Vorkommen und Darstellung. In den Samen von Bassia langifolia L., Illipe mellabrorum König, einer in Ostindien heimischen Sapotacee. Das unter dem Namen Mowrahbutter bekannte Fett stellt ein Gemisch der Fette von Bassia longifolia und Bassia latifolia (Illipetalg) dar. Man gewinnt das Fett entweder durch die Schmelzmethode oder direkt durch Pressen. Die Samen liefern 50—52% Fett.

Eigenschaften. Die Mowrahbutter ist in frischem Zustande gelb, hat einen bitteren Geschmack und einen an Kakaobohnen erinnernden Geruch; an der Luft verblaßt die gelbe Farbe.

(Physikalische und chemische Konstanten der Mowrahbutter und ihrer Fettsäuren s. Seite 258.)

Zusammensetzung. Die Handelsprodukte enthalten beträchtliche Mengen freier Fettsäuren. So fand Nördlinger in einer Probe 28,54°/0, Lewkowitsch erhielt in mehreren Proben zwischen 17,2 und 20°/0 freier, auf Ölsäure berechneter Fettsäuren. Der Hauptbestandteil der festen Fettsäuren ist Palmitinsäure, auch Ölsäure findet sich in erheblichen Mengen. Die Menge der unverseifbaren Bestandteile beträgt in einer von Lewkowitsch untersuchten Probe 2,34°/0.

Physikalische	und	chemische	Konstanten
de	r Mo	wrahbutter	

Spezifisch. Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Autor
0,9175	17,5 bis 18,5	25,3	192,3		94,76		Valenta
	36	42	188,4	50,1			De Negri und Fabris
			192,4	62	—	1,66	Lewkowitsch
-	_	_	190,8	63,9	-	_	"

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren der Mowrahbutter

Erstarrungspunkt  C			Autor
38	39,5		Valenta
40	45		De Negri und Fabris
39,7—40,3 (Titer)		56,6	Lewkowitsch

Verwendung. In Indien dient die Mowrahbutter zu Speisezwecken, zu verschiedenen technischen Zwecken und unter dem Namen Me-Öl wird sie als Heilmittel gegen Hautkrankheiten vielfach verwendet. In England und Frankreich wird sie in der Seifen- und Kerzenfabrikation benutzt.

### Champakafett

Dieses Fett wird aus der in Holländisch-Indien heimischen Melia Champaca gewonnen.

Das Fett besteht nach Sack¹) aus Triolein und Tripalmitin in einem Verhältnis von  $70\,^{0}/_{0}$  und  $30\,^{0}/_{0}$ .

Physikalische und chemische Konstanten des Champakafettes

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt C	Jodzahl	Autor
0,904	4445	60,25	Sack

<sup>1)</sup> Sack, De Indische Mercuur 1903, 28.

# Sheabutter, Shibutter, Galambutter, Bambukbutter, Vegetabalischer Talg

Beurre de Cé, Beure de Shée, Suif de Noungou. — Shea butter, Galam butter. — Burro di Shea

Vorkommen und Darstellung. In den Samen des Schihbaumes, Butterbaumes, Bassia Parkii, Butyrospermum Parkin auch Bassia Nungu oder Bassia Djava genannt, einer Sapotacee, die in den Haussaländern, im Sudan und im Togogebiete heimisch ist, sind 42—52% Fett enthalten; der Kern enthält nach Schindler und Waschata 64—72% Fett. Man unterscheidet im Handel Sheanüsse und Karitinüsse, deren Fettgehalt, Schmelzpunkt, Verseifungszahl und Jodzahl verschieden sind, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist.

		Fettzahl	Schmelzpunkt  ° C	Verseifungs- zahl	Jodzahl
Kariti-Suda Kariti-Suda Shea Bida Shea Nigerien . Shea Nigerien .		35,0 32,7 53,6 49,8 51,3	27 25 30 27—28 30	177,1 175,3 183,4 173,9 177,8	66,0 67,0 56,2 54,8 57,5

Zur Gewinnung des Fettes werden die leicht gerösteten Samen durch Schlagen mit Holzstäben von den Schalen befreit, die Kerne zerkleinert und ausgekocht, oder nach dem Zerkleinern erwärmt und ausgepreßt.

Eigenschaften. Die Sheabutter zeigt bei gewöhnlicher Temperatur Butterkonsistenz und eine graue oder grauweiße, selten rötliche Farbe; hat im frischen Zustande einen angenehmen, kakaoähnlichen Geruch und einen milden, angenehmen Geschmack. Das Fett ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, löst sich in 40 T. heißem Alkohol und in Äther.

(Physikalische und chemische Konstanten der Sheabutter s. Seite 260.)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren der Sheabutter

Erstarrungspunkt  OC	Schmelzpunkt  OC	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Autor
48,6		Management of the Control of the Con	55,6	Kassler
53,75—53,8			56,0-57,2	Lewkowitsch
38	39,5			Valenta
52,5	56,5			Milliau
alicination .	56	-		Stohmann
47	52	194	54,5	Schindler u.Waschata

Physikalische	und	chemische	Konstanten	der	Sheabutter
THASTEGITSONO	ици	OHOMISOHO	TYOURSOUTHOU	u o i	OHOUD WILLIAM

-	ifisches wicht	Er- S starrungs- punkt	Schmelz- O punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Refraktion im Zeiß- Butter- refrakto- meter bei 20° C	Autor
15	0,953 bis 0,955	23,5	28—29			-		Schädler
15	0,9552		29			_	39	Marpmann
15	0,9175	17—18	25,3	192,3		94,76		Valenta
15	0,9177				67,2			Milliau
$\frac{98-99}{15,5}$	0,859		28	—.		_		Allen
9899	0,8963	27	31	181	52,5	-	49	Schindler u. Waschata
	0,861	2021	29	178,7	57,6	93,8		Shouthcombe <sup>1</sup> )
			23 bis 23,3		-			Stohmann
			26,5	186,5	53,8			Fischer
	-	<del></del>		182,4	56,2 bis 56,9			Lewkowitsch
_	-	-	-	178,8		_	_	Kassler

Zusammensetzung. Der Gehalt an freien Fettsäuren, auf Ölsäure berechnet war in einer Probe nach Kassler 4,61%, nach Fischer 11%, nach Schindler und Waschata 14,5%. Die Sheabutter besteht nach Stohmanns Angabe aus 7 Teilen Tristearin und 3 Teilen Trioleïn, was sich jedoch mit den von verschiedenen Autoren gefundenen Jodzahlen nicht gut vereinbaren läßt. Ferner soll nach dem Befunde von Shouthcombe auch Laurinsäure vorhanden sein. Die niedrige Verseifungszahl der Sheabutter deutet auf die Anwesenheit einer beträchtlichen Menge von unverseifbaren Bestandteilen hin; so erhielt auch Stohmann 3—6% einer unverseifbaren, wachsartigen Substanz. Dieser hohe Gehalt an unverseifbarer Substanz schränkt die Verwendung der Sheabutter in der Seifenfabrikation ein.

Verwendung. Wegen des hohen Gehaltes an Stearinsäure wird die Sheabutter zur Seifen- und hauptsächlich zur Kerzenfabrikation benutzt; sie dient in Afrika im frischen Zustande zu Nahrungszwecken, ferner als Heilmittel gegen Rheumatismus, Hautkrankheiten; in der Kosmetik zu Haarpomaden.

<sup>1)</sup> Shouthcombe, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 16, 168 (1909).

#### Akeeöl

Huile d'Akée. - Akee Oil. - Olio di akee.

Vorkommen. In dem Mantel der Samen von Blighia sapida, einem in Westafrika und Jamajka heimischen, zu den Sapindaceen gehörigen Baume.

Eigenschaften. Das Fett ist gelb, von butterartiger Konsistenz und hat einen schwachen Geruch und unangenehmen Geschmack. Holmes und Garsed fanden in einer von ihnen untersuchten Probe 10,05% freie, auf Ölsäure berechnete Säuren. Die Fettsäuren des Akeeöles bestehen aus 50% Ölsäure und 50% festen gesättigten Fettsäuren. Die Fettsäuren destillieren unverändert bei einem Druck von 13 mm bei 220—225° C.

Physikalische und chemische Konstanten des Akeeöles

Spezifisches Gewicht bei 99—100° C 15,5° C	Er- Ö starrungs- punkt	Schmelz- Opunkt	Ver-	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Autor
0,857	20	2535	194,6	49,1	93	0,9	Holmes u. Garsed

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Akeeöles

Spezifisches Gewicht bei 99—100° C 15,5° C	Er- starrungs- punkt	Schmelz- punkt	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Autor
0,8365	3840	42—46	207,7	58,4	82,4	Holmes u. Garsed

### Makassaröl

Schleicheriafett. — Huile de Macassar. — Macassar oil. — Olio di Macassar

Vorkommen und Darstellung. Das Fett stammt aus den Samen der dreipaarigen Schleicheria, des Khusumbaumes, Schleicheria trijuga Willd., auch Cassambium spinosum oder Stadtmania sideroxylon Bl. oder Mellicocca rijuga Juss., einer zur Familie der Sapindaceen gehörigen Pflanze, die in Indien, Südasien, Java und am Himalaja heimisch ist. Das Öl wird durch Auskochen oder Auspressen der Samen gewonnen, die ungeschält 36%, geschält 68% Fett enthalten. Das Öl führt in Indien auch den Namen Ketjakiöl.

Eigenschaften. Das Makassaröl stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine gelblichweiße Masse von butterartiger Konsistenz und einem

an Bittermandelöl schwach erinnernden Geruch und angenehmen Geschmack dar. Das durch Kaltpressen gewonnene Fett ist klar und dunkelbraun. Es wird schon nach wenigen Stunden dick und scheidet ein graues Fett von butterartiger Konsistenz aus.

Beim Behandeln mit salpetriger Säure färbt sich das Makassaröl rot.

Physikalische und chemische Konstanten des Makassaröles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt °C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Autor
0,924		Anfang 22 Ende 28	{ 230	53,0	91,4		v. Itallie ¹)
0,942	10	28				<u> </u>	Glenck <sup>2</sup> )
	_	21-22				_	Thümmel <sup>3</sup> )
	- }	Anfang 21 Ende 28	{ -	_			Poleck <sup>4</sup> )
	_		215,3	55,0	91,55	9	Wijs <sup>5</sup> )
******	_		221,5	48,3	-	_	Lewkowitsch
	-		—	69,1		_	Roelofsen 6)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Makassaröles

Erstarrungs- punkt	Schmelz- punkt °C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Autor
51,6-53,2		_	49,7-50,7		Lewkowitsch
<u> </u>	5455			_	van Itallie
	52—54	191,2—192	58,9	103,2	Wijs

Zusammensetzung. Der Gehalt des Makassaröles an freien Fettsäuren (als Ölsäure berechnet) betrug in einer von van Itallie untersuchten Probe  $8,3\,^0/_0$ , von Poleck  $3,12\,^0/_0$ , von Wijs  $9,6\,^0/_0$ , von Lewkowitsch  $17,72\,^0/_0$ .

Das Fett besteht nach van Itallie aus den Glyzeriden der Laurinsäure. Palmitinsäure, Arachinsäure, Ölsäure und geringen Mengen Buttersäure und Essigsäure. Poleck fand jedoch von den flüchtigen Fettsäuren nur Essigsäure, aber keine Buttersäure; dagegen bestätigt Wijs

2) Glenck, Chem. Ztg. Rep. 1894.

<sup>1)</sup> van Itallie, Pharm. Ztg. 34, 382 (1889).

<sup>3)</sup> Thümmel, Apoth.-Ztg. 4, 508 (1889).

Poleck, Pharmaz. Centralhalle. 32, 396 (1891).
 Wijs, Zeitschr. f. physikal. Chem. 31, 255 (1899).
 Roelofsen, Amer. Chem. Journ. 16, 467 (1896).

den Befund von van Itallie. Poleck untersuchte ferner die Zusammensetzung der unlöslichen Fettsäuren und fand folgende Werte:

Ölsäure						70°/o
<b>Palmitins</b>	äuı	•e				$5^{0}/_{0}$
Arachins	iur	e				$25^{0}/_{0}$

In der von Wijs untersuchten Probe bestanden die unlöslichen Fettsäuren aus  $45\,^{\circ}/_{\circ}$  fester und  $53\,^{\circ}/_{\circ}$  flüssiger Fettsäuren. Der Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen betrug  $3,12\,^{\circ}/_{\circ}$ .

Die von van Itallie untersuchte Probe enthielt 6,3% Glyzerin. Charakteristisch für das Makassaröl ist sein geringer Gehalt an Blausäure. So fand Poleck 0,03—0,05% und Thümmel 0,047% Blausäure; die Samen enthalten 0,6%.

Verwendung. Das Makassaröl wird in seiner Heimat wegen seiner heilkräftigen Eigenschaften hoch geschätzt; es wird als Mittel zur Beförderung des Haarwuchses und gegen Hautkrankheiten vielfach verwendet. Es wird ferner auch zu Beleuchtungszwecken benutzt.

### Surinfett

Vorkommen. Das Surinfett kommt in den Samen einer Palaquiumart aus der Gattung der Sapotaceen vor. Es ist wahrscheinlich mit dem von Payena lancifolia Burck. gewonnenen Fett identisch.

Physikalische und chemische Konstanten des Surinfettes

•	Spezifisches Gewicht bei $\frac{60  ^{\circ}  \text{C}}{60  ^{\circ}  \text{C}}$	Erstarrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Reichert- Wollny- Zahl	Unver- seifbares %	Autor
•	0,9021	Beginn bei 48,9 fest bei 43,9	56,1	179,5	42,31	0,55	4,54	Lewko- witsch <sup>1</sup> )

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Surinfettes

Erstarrungspunkt  OC	Mittleres Molekulargewicht	Autor
59,1	284,9	Lewkowitsch

Zusammensetzung. Der Gehalt an freien Fettsäuren auf Ölsäure berechnet betrug in der von Lewkowitsch untersuchten Probe 43,2 %. Die Fettsäuren bestehen zu 58,2 % aus Stearinsäure, und der Rest soll aus Ölsäure sein, was jedoch mit dem hohen Erstarrungspunkte der Fettsäuren im Widerspruch steht.

Verwendung. Es wird in der Kerzenfabrikation benutzt.

<sup>1)</sup> Lewkowitsch, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 13, 34 (1996).

## Sawarrifett, Sawarributter, Suarinußöl

Huile de noix de Souari. — Sawarri fat. — Burro di noci di Souari

. Vorkommen. In den "Butternüssen" oder Souarinüssen von Caryocar nuciferum, Caryocar tomentosum Cuv., Pekea Guayensis, des zu der Gattung der Ternströmiaceen gehörigen und in Holländisch-Guyana und St. Vincent heimischen Baumes. Die Samen enthalten  $6\,^0/_0$  Fett.

Eigenschaften. Das durch Auspressen der Kerne dargestellte Fett ist farblos und hat einen angenehmen, nußartigen Geschmack.

Physikalische und chemische Konstanten des Sawarrifettes

Spezifisches Gewicht bei $\frac{40  ^{\circ}  \text{C}}{15  ^{\circ}  \text{C}}$	Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Hehner- zahl	Reichert- zahl	Autor
0,8981	23,3-29	29,5-35,5	199,51	49,5	96,91	0,65	Lewkowitsch

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Sawarrifettes

 Erstarrungs- punkt °C	Schmelzpunkt	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl	Autor
4647	48,3—50,0	272,8	51,5	Lewkowitsch

Zusammensetzung. Lewkowitsch fand in der von ihm untersuchten Probe 2,4% freie als Ölsäure berechnete Fettsäuren. Das Fett besteht aus den Triglyzeriden der Palmitinsäure und Ölsäure. Die flüssigen Fettsäuren enthalten außer der Ölsäure eine Oxyfettsäure, die leicht in ein Lakton umgewandelt werden konnte. Die Azetylzahl der flüssigen Fettsäuren war 14,03.

Verwendung. In Südamerika wird das Sawarrifett zu Speisezwecken benutzt.

### Chailletiafett 1)

Vorkommen. Dieses Fett stammt aus den stark giftigen Früchten von Chailletia toxicalia Don., die unter den Eingeborenen Sierra Leones unter dem Namen "Magbewi" oder "Manak" bekannt sind. Die Früchte enthalten  $1,83\,\%$  eines gelben Öles.

Zusammensetzung. Die Fettsäuren des Fettes bestehen aus Ölsäure, Stearinsäure und geringen Mengen Ameisensäure und Buttersäure; ferner ist im Fett eine geringe Menge Phytosterin nachgewiesen.

<sup>1)</sup> F. B. Power und F. Tutin, Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 1170 (1906).

### Muskatbutter

Beurre de muscade. — Nutmeg butter, mace butter. — Burro di noce moscata

Vorkommen. In den Samen von Myristica officinalis Linn. = Myristica moschata Thunb. = Myristica fragrans Houttuyn = Myristica aromatica Lam., dem auf den Molukken und den Sundainseln heimischen, in Indien und Brasilien kultivierten, zu den Myristicaceen gehörenden Muskatnußbaume. Der Fettgehalt der Samen beträgt 38—40 %; Balland fand in den Kernen von Muskatfrüchten Französisch-Indiens 25—29 % Fett.

Darstellung. Die Nüsse werden im indischen Archipel geröstet, gepulvert und der heißen Pressung unterworfen, während sie in Europa zuerst gepulvert, mit heißen Wasserdämpfen behandelt und dann gepreßt werden.

Eigenschaften. Die Muskatbutter hat die Konsistenz des Talges, ist aber mürber, von weißlichen und gelbrötlichen Massen durchsetzt und von starkem Geruch und Geschmack nach Muskatnüssen. Sie ist in 2 Teilen warmen Äthers und 4 Teilen warmen Alkohols klar löslich.

(Physikalische und chemische Konstanten der Muskatbutter siehe Seite 266.)

Physikalische Konstanten der Fettsäuren der Muskatbutter

Erstarrungspunkt  ° C	Schmelzpunkt • C	Autor
40	42,5	v. Hübl
35,5—35,05 (Titer)		Lewkowitsch

Zusammensetzung. Die Muskatbutter besteht aus etwa 45 % eines festen Fettes, hauptsächlich Trimyristin, der Rest aus flüssigem Fett, hauptsächlich Triolein, etwa 20 % freien Fettsäuren und einem unverseifbaren ätherischen Öl, das 4—10 % der Muskatbutter beträgt, die niedrige Verseifungszahl und deren charakteristischen Geruch bedingt, Das ätherische Öl besteht aus Pinen, Dipenten, Myristicol, Myristicin. Myristinsäure und einigen phenolartigen Körpern.

Die Muskatbutter löst sich in kaltem Alkohol unter Hinterlassung eines Rückstandes von 45 % in Form eines festen Fettes, das beim Umkristallisieren aus Äther reines Myristin vom Schmelzpunkt 55 % C liefert.

Die im Handel vorkommenden Sorten von Muskatbutter differieren sehr untereinander, wie aus den Untersuchungen von Dietrich und von Späth hervorgeht. Die von ihnen erhaltenen Resultate sind in den beiden folgenden Tabellen (s. Seite 267) wiedergegeben.

Die ersten fünf dieser Proben wurden von Dietrich durch Extraktion der Muskatnüsse mit Äther gewonnen.

Physikalische und chemische Konstanten der Muskatbutter

		<i>n</i>	oone and	, and chemische Konstanten der Muskatbutter	nstanten d	er M	usk	atbutter		
Spezi	Spezifisches Gewicht	Erstarrungs- punkt	Schmelz-	Verseifungs-	Todashi	pj lacpe lacpe lq	П	Refraktion im Butter-	O o C rent rent	
bei o C		2.	D •	zahl		Reich AisM Ra	,22 4	refraktometer ei	srechi expoi	Autor
15	066,0	ename.						10 mm	I	The second secon
15	0,945-0,996	1	38.5-43.0	154-150 6	1 07			-		Schädler
	1	1	48		70,1-02	1	l			
1	1		P T	T91cc'cer	1		Ī	1		
	-		40		1	1	Ī	1	ı	E. Dietrich
		1	42	1	1	1	1			
]	1	1	51	1	ļ					
15	0,994	1	50				1	6	1	,
66—86			)				404	38		Marpmann
15,5		1	-	***************************************	1	1	1			Allen
1	I	41,7—41,8	47—48	1						D.: 4
		Trübt sich bei								radorn
1		33 Temper. steigt bis 41,5—44	43,5—44		1	l				Wimmel
1	1	1	43-57	159,6—174,51 33,37—45.7	33.37—45.7	-	50	58-59	1	K Dietwich
	1			148,2—191,4	50.4—80.4	1.49	;	3		Chath
	1	1	1	1	23.1		J			Opaul r Usel
1			1		60 7—64 6					V. LLUDI
	1	1			48 8 65 1					v Isser
	1		1	1	50.1—85.7		ī	1	1	Wijs
1	1		1	1	59.3					I contraction
1			1		2	1	40	40 66.4—67.9 1 4704	1 4704	Lewkowitsch Tto
				•	-	-	,	1	49H 04	730

	Spezifisches Gewicht bei 15°C	Schmelzpunkt	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Löslichkeit in Teilen siedenden Alkohols
1		_	22,4	156,8		
2			$22,\!4$	159,6		
3	0,996	51	22,4	154,0		15
4			$22,\!4$	156,8		
5			22,4	156,8		
6	0,945	42	39,2	151,2		12
7	0,957	45	33,6	140,0		12
8	0,966	48	44,8	134,0		10
9		38,5-39,0	$17,\!25$	178,25	45,32	
10		42	19,60	173,13	42,71	
11		43	18,67	172,20	40,14	
12		42,5-43,0	18,67	174,54	41,38	
13			21,93	175,93	52,04	
14	_	38,5-39,0	22,80	178,67	48,60	

Folgende Tabelle bringt die von Späth $^{\rm 1})$  untersuchten Handelsproben von Muskatbutter.

Provenienz	Schmelzpunkt ° C	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Refraktion im Zeiß-Butter- refraktometer bei 40 ° C
Bonda	25—26	170—173	77,8—80,8	4,1-4,2	76—82
Bombay	31,0-31,5	189,4—191,4	50,453,5	1,0—1,1	48-49
Menado	25,5	169,1	76,9—77,3	<del></del>	74,074,8
Penang	26	171,8—172,4	75,6-76,1		84,5-85,0
Makassar	25,0-25,5	171,8—172,4	75,6-76,1		78,5
Zanzibar	25,5-26,0	169,9—170,5	76,2-77,0	_	77,5
Samenbruch .	25,5	170,0—171,2	79,4-80,5		7780
Samenschalen	28,5—29,0	148,2—148,8	71,3-73,4	16—17	8082

Wie aus diesen Tabellen hervorgeht, variieren die Konstanten der Muskatbutter bedeutend, so daß deren Bestimmung sich für die Beurteilung der Reinheit der Butter nicht eignet.

Die Muskatbutter wird häufig mit Talg oder Wachs, sowie auch mit Fetten von anderen Myristikaarten verfälscht.

Zum Nachweis von Verfälschungen empfiehlt Hager, die Probe in 20—25 Teilen siedenden Alkohols zu lösen, erkalten zu lassen, wobei

<sup>1)</sup> Späth, Forschungsber. üb. Lebensm. u. Bez. z. Hyg. 2, 148 (1895).

sich der größte Teil des Myristins ausscheidet, das man mit kaltem Alkohol auswäscht. Man erhält auf solche Weise reines Myristin vom Schmelzpunkt 55°C, das eine pulverförmige Masse darstellt und keinen Fettfleck auf Papier hinterläßt. Ist jedoch ein Fett oder Vaseline zugegen, so geht ein Teil davon in die alkoholische Lösung über und scheidet sich mit dem Myristin ab, das nun auf Papier einen Fettfleck hinterläßt. Der Schmelzpunkt des Myristins wird durch die Verfälschung erniedrigt.

Auch die Bestimmung des Brechungsexponenten kann nach der Angabe von Utz¹) einen Fingerzeig auf die Reinheit der Muskatbutter geben. So zeigte er, daß ein Zusatz von Schweinefett, Kakaobutter, Kokosnußöl, Olivenöl, Rindertalg oder Hammeltalg das Brechungsvermögen der Muskatbutter erniedrigt, während Lanolin, Paraffin, Vaselin oder Wachs die Refraktion erhöhen, wie aus folgender Zusammensetzung ersichtlich ist:

				Refraktion im Butterrefrakto- meter bei 60° C	Brechungs- exponent
Muskatbutter				67,0	1,4704
"	mit	10°/ <sub>0</sub>	Schweinefett .	63,8	1,4684
•••	29	**	Kakaobutter .	64,7	1,4689
77	29	"	Kokosnußöl	61,8	1,4671
"	•,	٠,	Lanolin	68,6	1,4714
***	:1	73	Olivenöl	63,2	1,4680
**	**	27	Paraffin, liquid.	67,2	$1,\!4705$
**	"	17	Rindertalg	63,2	1,4680
27	**	19	Hammeltalg .	63,5	1,4682
"	2)	17	Paraffin, ungt	68,9	1,4716
"	**	29	Vaselin, weiß .	69,2	1,4718
**	27	12	" gelb .	69,1	1,4717
**	37	19	Wachs, weiß .	69,2	1,4718
<b>53</b>	22	19	" gelb .	69,5	1,4720

Diese Prüfung muß mit besonderer Vorsicht vorgenommen werden, da, wie aus Späths Untersuchungen (s. S. 267) ersichtlich ist, die Refraktometeranzeige sehr verschieden sein kann.

Ein Zusatz von Ukuhubafett wird nach Schädler durch die prachtvolle Rotfärbung nachgewiesen, die die Fettprobe mit konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorsäure gibt.

Verwendung. Die Muskatbutter wird in der Pharmazie zur Herstellung von Salben und Pflastern verwendet.

<sup>1)</sup> Utz, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 10, 11 (1903).

### Myrtenwachs, Myrikawachs

Cire de Myrica. — Myrtte wax, Laurol wax, Bayberry tallow. — Cera mirica

Das Myrtenwachs kommt in den Beeren der Wachsmyrte oder wachstragender Gagel, Myrica cerifera, M. carolinensis, M. caracassana, M. cordifolia, M. quercifolia, M. serrata und M. aethiopica vor. Diese Myrikasträucher sind in Nordamerika, Südamerika, Südafrika weit verbreitet. Die Beeren enthalten 20—25 % Wachs von tiefgrüner Farbe, das durch Kochen der Beeren mit Wasser und Abschöpfen der obenauf schwimmenden fettigen Masse gewonnen wird. Die Farbe des Myrtenwachses rührt vom Chlorphpyll her; bei längerem Liegen an der Luft verblaßt die grüne Farbe und geht in eine graugelbe über. Das Wachs riecht und schmeckt scharf balsamisch.

Physikalische und chemische Konstanten des Myrtenwachses

_	ifisches wicht	• Erstarrungs-	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Refraktion im Zeiß- Butterrefraktometer bei 40°C	Brechungsexponent bei 80°C	Autor			
15	1,000 bis		45—46	-					Schädler			
15 15	1,005 1,0135 0,995		48	-			55		Marpmann			
98—99 15,5		39—43	40—44	205,7 bis 211,7					Allen			
$   \begin{array}{r}                                     $	0,9806	45	48	217	3,9	0,5		1,4363	Smith u. Wade			
99 15	0,878		40,5	211,1	1,06				Imperial- Institut¹)			
		_	_	_	1,95 10,7	<u>-</u>	_		Lewkowitsch Mills			

(Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren s. Seite 270.)

Die Säurezahl des Myrtenwachses betrug in zwei von Deering untersuchten Proben 3 und 4,4, nach Lewkowitsch in einer Probe 3,6, was einem Gehalt an freien als Ölsäure berechneten Fettsäuren von 1,5, 2,2 und 3,6 entspricht.

<sup>1)</sup> Imperial-Institut, Chem. Ztg. Rep. 1907, 387.

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Myrtenwachses

		· ·		
Spezifisches Gewicht bei $\frac{99 ^{\circ} \text{ C}}{15,5 ^{\circ} ^{\circ} \text{ C}}$	Erstarrungs- punkt	Schmelzpunkt	Mittleres Molekular- gewicht	Autor
0,8370	46,0	47,5 47,5	243 236,1 243,0	Allen Imperial-Institut Marpmann
	i	•		

Das Myrtenwachs besteht nach Smith und Wade<sup>1</sup>) hauptsächlich aus dem Glyzeride der Palmitinsäure nebst geringen Mengen von Glyzeriden niederer Fettsäuren. Stearinsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Ölsäure und flüchtige Säuren sind nur in sehr geringen Mengen vorhanden, wie die niedrige Jodzahl zeigt. Da das Myrtenwachs ausschließlich aus Glyzeriden besteht, so wird es als Fett betrachtet.

Das Myrtenwachs hat die Eigenschaft, beim Aufbewahren in seine kristallinische Form überzugehen. Dadurch wird wahrscheinlich die Beobachtung von Smith und Wade zu erklären sein, daß bedeutende Verschiebungen im Schmelzpunkte des Myrtenwachses stattfinden, wie z. B. in 4 Monaten eine Verschiebung von 4,45 °C; der Schmelzpunkt des Wachses steigt bis auf 57 °C.

In Amerika dient das Myrtenwachs zur Fabrikation von Kerzen, da sie nach dem Auslöschen einen sehr angenehmen Geruch verbreiten. Das Wachs ist dehnbar und plastisch und wird wie Bienenwachs verwendet, jedoch öfter mit diesem vermengt.

### Kokosnußöl

Kokosfett, Kokosöl, Kokosbutter. — Huile de Coco, Beurre de Coco. — Cocoanut oil. — Olio di coco, Burro di coco

Vorkommen. Das Kokosnußöl ist in den Kernen der Kokosnuß, Cocos nucifera L., Cocos butyracea = Elaeis butyracea Knuth, enthalten. Die Kultur der Kokospalme wird am meisten in Ostindien, auf Zeylon, den Sudainseln, Philippinen und Karolinen betrieben. Man unterscheidet drei Sorten von Kokosnußöl: das Cochinöl, das Zeylonöl und das Kopraöl, das aus der Kopra (dem an der Sonne getrockneten Endosperm) erhaltene Öl.

Der Fettgehalt der Kopra verschiedener Herkunft beträgt nach Lahaehe: Vochinching 70% Öl

Der reng	CHare der rechts					
Lahaehe:	Kochinchina					70°/o Öl
	Sansibar .			•		69 º/o "
	Zeylon	•	•	•	•	68%, "
	Manila			•		66,25% OI

<sup>1)</sup> Smith und Wade, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 10, 210 (1905).

Da ein großer Teil des Koprafettes in Europa gepreßt wird, so wird das Kernfleisch getrocknet, um ein des hohen Wassergehaltes wegen eintretendes Schimmeln zu verhindern. Das Trocknen des Kernfleisches der Kokosnüsse wird durch die Sonne oder auf künstlichem Wege bewirkt. Je nach dem Trocknungsgrade schwankt der Fettgehalt der Kopra zwischen 60 %0 und 70 %0. Die Zusammensetzung einer sonnengetrockneten und einer feuergetrockneten Kopra findet sich in der folgenden Tabelle.

							Zeylonkopra sundried	Straitskopra not sundried
Wasser .	•		•	•	•		3,88	3,52
Rohprotein							7,81	7,90
Rohfett .							66,26	64,99
N-freie Ext	rak	tst	offe	9			13,63	14,82
Rohfaser .							5,91	5,92
Asche							2,51	2,85

Darstellung. a) Zur Darstellung des Kokosnußöles werden die Samenkerne, Kopra, aus der Nußschale herausgenommen, einige Zeit in Wasser gekocht, dann in Mörsern zerstoßen und gepreßt. Die ablaufende milchartige Masse wird in Kesseln erwärmt, wobei sich das Fett an der Oberfläche ausscheidet, das dann abgeschöpft wird.

- b) Die zerschnittenen Samen werden von den Eingeborenen auf einem Lattengerüst über Kohlenfeuer, dann auf Matten in der Sonne getrocknet und dann der Pressung unterworfen.
- c) Um das Pressen zu ersparen, zerdrückt man die Samen und setzt die Masse in mit Löchern versehenen Trögen der Wirkung der Sonne aus, das abfließende Öl wird in untergestellten Gefäßen gesammelt.

Das frische Endosperm liefert das sogenannte "Klapperöl", was in Indien als Speisefett dient.

Eigenschaften. Das Kokosnußöl hat im frischen Zustande eine schöne weiße Farbe, einen milden, eigentümlichen Geruch und bei gewöhnlicher Temperatur eine butterartige Konsistenz. Die Kopra enthält zwei Fette von verschiedener Konsistenz, die durch Pressen voneinander getrennt werden können, aber auch beim Pressen vermischt werden. Durch diese Eigenschaft läßt sich entweder ein flüssiges weiches oder ein festes Fett erhalten, je nach der Stärke der Pressung und je nach der Temperatur, bei der die Pressung vorgenommen worden ist. Das Öl wird leicht ranzig und nimmt dann einen etwas unangenehmen Geruch und kratzenden Geschmack an. Aus minderwertigem Material gewonnene Fette zeigen hell- bis bräunlichgelbe Farbe, unangenehmen Geruch, kratzigen und ranzigen Geschmack.

Physikalische und chemische

Spez	ifisches Gewicht	Erstarrungs- punkt	Schmelz- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl
bei		Punne	<b>,</b>			
18	0,9250					
$\frac{40}{15,5}$	0,9115			 		
$\frac{99}{15,5}$	0,8736	16-20,5	20—28		<del></del>	
$\frac{100}{15}$	0,863			· ·		
100 100	•	22—23 25,5	23—24 26	255—260 —	9—9,5 8,7	
$\frac{100}{100}$	0,9030		23,5—25	258,1	8,54	82,4
$\frac{100}{100}$	0,9040			255,6	8,41	
$\frac{100}{100}$	11 4114.9	_		255,4	8,25	
37,8 30	0,910—0,9167 0,9080	_	24,3	251—261 260,0	9—10 8,56	$\begin{vmatrix} 88,6-90,5\\ 92,2 \end{vmatrix}$
15,5		_		200,0		-
		14-20	23—28	253,4—262	8-8,6	_
	_	15,7—19,5	99	257,3-268,4		00.5
		21	$\substack{23\\26,2-26,4}$	242,1	8,47	90,5
			26,5			
	_		20,8	250,3		
	: :			gewaschen 246,2	} _	—
-			_	254-263,5	8,49,2	
_	·			257,4	8	
				254,6-268,9	8,38,9	
	!				8,9	
	·			_	8,97—9,35	
			_	<u></u>	9	
		<del>-</del>		<u> </u>	7,68—8,08	
					8,74	
					8,39	83,75
_		i <u> </u>			$8,84 \\ 9,32$	85,75 85,25
	1		_		9,32 8,3	
	1				<del></del>	
_					T _	-
				_		
	_				{	,
	•	- '				•

Konstanten des Kokosnußöles

		bei °C		Brechungs- exponent		Autor	
						Stilurel	
			_			Allen	
7,5	_	_		60	1,4410	Thörner Lohahe	
_		40	34,3			Crossley u. Le Sueur	
		_	_	_		" "	
-		_	-	_	_	27 29	
7,0 7,69 3,7 6,5 —	9,50	15,5 - - - 40	49,1 ————————————————————————————————————	38,7	1,44931	Lewkowitsch Reijst Tolman u. Munson De Negri u. Fabris Valenta Haller u. Youssoufiam Filsinger Marpmann	
-				- 1		Moore	
,5—8,5 7,8 — — — — — — — —		40	33,5 			Ulzer Pastrovich Eisenstein v. Hübl Wilson Beckurts u. Seiler Lane Wijs  " " Jean Clapham Reichert Visser Mansfeld	
,	7,8	7,8	7,8 — — — — — — — — — — — — — — — — — — —	7,8	7,8	7,8	

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Kokosnußöles

						1			
Ge7	fisches wicht	Erstarrungs- punkt	Schmelz- O punkt	Verseifungs- zahl	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Brechungs- exponent	Autor
bei °C		*0					<del></del>		
98—99 15,5	0,8354	_			_		_		Allen
40	0,8800		25,9	273,30	207,6		_	_	Reijst
		Titer 21,2—22,55	_		211			_	Lewkowitsch
		21,9—24,7							) <del>)</del>
		23,0-23,6	_	_					79
		23,3-23,9						_	37
	_	23,9-25,0				_			"
		24,8-25,2					_		,,
		20,4	24,6		_	_	-		v. Hübl
		19-21,8	24,7	_	_	_	_	-	Valenta
	_	16-18	24,25		_	8,62		_	De Negri u.
		10 10	bis 27,0			bis 8,92			Fabris
	_	20	24-25	258	_	8,5 bis 9,0	_	1,4295	Thörner
<del></del>	_	_	_	_	203	-			Marpmann
	_	_	_	_	196 bis		_		Alder, Wrig
				}	204				
_	-	_	-	_	201				Williams
-		<u> </u>	-	-	-	8,3		-	Pastrovich
	-			-		8,39	-	_	Morawski u
				1					Demski
	-	_	-		-	_	54	_	Wallenstein
_	-		-	-		-	36,3		Clapham
	—	_	-	-	-	-	31,9	_	Tolman u.
									Munson

Zusammensetzung. Das reine Kokosfett enthält keine freien Fettsäuren oder höchstens nur Spuren, dagegen kann der Säuregehalt in minderwertigen und alten Proben bis auf 25% steigen. So fand Lewkowitsch in einer Anzahl von Copraölproben bis zu etwa 25% freier als Ölsäure berechneter Fettsäuren, im Zeylonöl dagegen nur 5—10% Die von Crossley und Le Sueur untersuchten Fettproben gaben 5 bis

17.7% freie Fettsäuren. Ein Rohfett gab nach Salkowski 2,96%, Pastrowich fand in einer Probe 4.75%, Reijst 4.75% freier, auf Ölsäure berechneter Fettsäuren.

Das Kokosnußöl ist in seiner chemischen Zusammensetzung dem Palmkernöl sehr ähnlich, weicht aber von allen anderen festen Fetten sehr ab. Es besteht aus Trimyristin, Trilaurin, Tripalmitin, Tristearin und Triolein, sowie aus den Glyzeriden der flüchtigen Fettsäuren: Kapronsäure, Kaprylsäure und Kaprinsäure: Buttersäure ist nicht vorhanden.

Die Anwesenheit von Ölsäure ist von Flückiger¹) in Abrede gestellt worden, aber von Ulzer2) durch die Isolierung der Dioxystearinsäure nach der Oxydation der flüssigen Fettsäuren mit Permanganat in alkalischer Lösung, sowie von Reijst<sup>8</sup>) durch Darstellung der Dioxystearinsäure auf dem Wege über die Bromverbindung außer jeden Zweifel gesetzt. Auch Lewkowitsch konnte in einem Handelskokosfett 0,99 % Stearinsäure nachweisen.

Ulzer fand in einem gereinigten Kokosfett 2,32% Triglyzeride flüchtiger Fettsäuren, die hauptsächlich aus Kapronsäure und Kaprylsäureglyzerid bestanden, ferner etwa 10,45% Triolein und endlich Trilaurin, Trimyristin, sowie Kaprinsäureglyzerid, die den Rest bildeten. Das Vorkommen der Palmitinsäure ist somit nach Ulzer zweifelhaft; da aber neuerdings Haller und Youssoufian4) durch fraktionierte Destillation der Methylester der Säuren die Gegenwart der Palmitinsäure und Stearinsäure wieder bestätigen, so scheint die Angabe von Ulzer nicht einwandsfrei zu sein. Die Menge der bei Bestimmung der Reichert-Meißlschen Zahl abdestillierten leicht flüchtigen Fettsäuren betrug 2,09% und das mittlere Molekulargewicht dieser Säuren 123,3. Eine Probe von Kunerol gab 2,02% leicht flüchtige Fettsäuren, und das mittlere Molekulargewicht dieser Säuren 121,5. Laureol gab nach Farnsteiner<sup>5</sup>) 2,07 % leicht flüchtiger Fettsäuren mit dem mittleren Molekulargewicht 156,8. Die Menge der festen Fettsäuren beträgt nach Tolman und Munson<sup>6</sup>) 65,9 0/0.

Nach den Untersuchungen von Paulmyer<sup>7</sup>) ist im Kokosnußöl eine größere Menge Palmitinsäure vorhanden. Die Zusammensetzung der Fettsäuren des Kokosnußöles gestaltet sich dann folgendermaßen:

Kapronsäure				$0,25^{0}/0$
Kaprylsäure				$0,25^{0}/_{0}$
Kaprinsäure				$19,50^{\circ}/_{\circ}$

<sup>1)</sup> Flückiger, Zeitschr. f. anal. Chem. 33, 571 (1894).
2) Ulzer, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 6, 11 (1899).
3) Reijst, Rec. trav. chim. Pays Bas. 25, 271 (1906).
4) Haller und Yousouffian, Compt. rend. Acad. sciences. 143, 803 (1908).
5) Farnsteiner, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 5, 195 (1899).

<sup>6)</sup> Tolman und Munson, La Savonnerie Marseillaise. 1907, Nr. 17.

<sup>7)</sup> Paulmyer, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 14, 190 (1907).

Laurinsäur	e.				$40,00^{0}/_{0}$
Myristinsät	ıre				24,00°/o
Palmitinsät	ire				10,60°/o
Ölsäure .					$5,40^{\circ}/_{\circ}$

Nachweis von Verfälschungen. Milliau empfiehlt zum Nachweis von Beimengungen das Verhalten des Kokosnußöles bei der Einwirkung von Phloroglucin und Resorcin.

Das Verfahren besteht darin, daß man 4 ccm Kokosfett in einem graduierten Röhrchen zuerst mit 2 ccm einer ätherischen, gesättigten Phloroglucinlösung durch kreisförmiges Bewegen mischt, dann mit 2 ccm einer gesättigten Lösung von Resorcin in Petroläther. Man setzt das Röhrchen in ein Wasserbad von 10°C, fügt 4 ccm reiner Salpetersäure (40°Bé) hinzu, gießt die Flüssigkeit in ein 15 mm weites Rohr um und schüttelt 5 Sekunden kräftig; das Schütteln wiederholt man in Zwischenräumen, falls keine Reaktion eintritt. Reines Kopraöl bleibt unverändert oder färbt sich nur vorübergehend schwach rosa. Dagegen geben Samenöle, Talg, Naphthaöle und Harzöle auch in Mengen unter 5 % eine lebhafte, johannisbeerrote Färbung. Butter und Palmkernöl verhalten sich wie Kopraöl.

Paulmyer<sup>1</sup>) empfiehlt zum Nachweis von Verfälschungen im Kokosnußfett die verschiedene Löslichkeit der Fettsäuren in Essigsäure zu verwenden.

Man übergießt 5 g der zu prüfenden Fettsäuren mit 10 g verdünnter Essigsäure (81,18% besigsäure und 18,82% Wasser) und erwärmt auf dem Wasserbade, wobei bei reiner Kokosfettsäure die Flüssigkeit bei 33% C plötzlich klar wird und bei weiterem Erhitzen um einige Grade höher und darauffolgendem Abkühlen unter Umrühren sich die Flüssigkeit wieder bei 33% C trübt. Diese Temperatur wird als "Kritische Löslichkeitstemperatur" notiert. Mit Ausnahme von Rizinusöl liegt die kritische Löslichkeitstemperatur bei allen anderen Fetten höher (infolge der leichten Löslichkeitsverhältnisse der niedrigmolekularen Myristinund Laurinsäure), wie aus folgender Zusammensetzung ersichtlich ist.

# Kritische Löslichkeitstemperaturen der Fettsäuren

Kokosnußfett 33°C	Olivenöl 93° C
Erdnußöl 90° C	Baumwollsamenöl 82,5° C
Sesamöl 89° C	Mafuratalg 88° C
Nigeröl 85° C	Palmkernöl 49° C
Rizinusöl 13,5° C	Stearinsäure des Handels 94° C
Rapsöl 107° C	Ölsäure des Handels $\cdot$ 98 $^{\circ}$ C
Leinől	

<sup>1)</sup> Paulmyer, Savonnerie Marseillaise. 6, Nr. 62. — Seifens.-Ztg. 1906, 286.

Bei Gemischen dieser Fettsäuren ändert sich die kritische Löslichkeitstemperatur proportional der vorhandenen Menge der einzelnen Fettsäuren. Die kritische Löslichkeitstemperatur gleicher Teile Kokosnußfett und Erdnußfett ist 61,5. Diese Zahlen gelten nur für die hier angegebene Essigsäure, für eine andere Verdünnung muß eine neue Tabelle zusammengestellt werden.

Verwendung. Kokosnußfett wird hauptsächlich zur Seifen- und Kerzenfabrikation benutzt. Zu diesem Zweck wird das Fett ausgepreßt und in ein weiches Fett, Kokosnußolein, für die Herstellung von Seifen und in ein hartes Fett, Kokosnußstearin, zur Kerzenfabrikation getrennt.

Folgende Tabellen bringen die Charakteristika dieser Fette.

#### Spezifisches Ver-Reichert-Hehner-Gewicht seifungs-Jodzahl Meißlsche Kokosnuß Autor zahl bei 60°C zahl Zahl 265,35 "Olein" 0,92931 14,8 85,25 7,95 Clapham

### Charakteristika des Fettes

### Charakteristika der Fettsäuren des Fettes

4.0

4,45

Calderwood

253.63

"Stearin"

Kokosnuß	Titertest	Neutralisations- zahl	Mittleres Molekulargewicht	Autor		
"Olein"	20,6 u. 20,1 20,6	267 u. 266,9	204,6 210 u. 210,2	Calderwood Clapham		
"Stearin"	26,55 u. 26,42	,	211,4	Calderwood		

Ferner wird das Kokosnußfett im größten Maßstabe als Speisefett verwendet. Man wählt zu diesem Zwecke die besten Qualitäten und entfernt die freien Fettsäuren und den unangenehmen Geruch. Man sieht, daß diese Fette nichts anderes darstellen, als reines neutrales Kokosnußfett. Sie finden vielfach Verwendung in der Zuckerbäckerei und werden zur Verfälschung von Butterfett benutzt. Die so behandelten Kokosnußfette sind im Handel unter den folgenden Namen bekannt: Vegetabilische Butter, Lactin, Vegetalin, Nuzolin, Laureol, Palmin, Kunerol, Gloriol, Molerol usw.

Fendler<sup>1</sup>) bestimmte in einer Reihe von Kokosspeisefetten die Verseifungszahlen und die Jodzahlen und erhielt folgende Werte:

<sup>1)</sup> Fendler, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 13, 272 (1906).

	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl				Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl
Vegetaline	 259,8	7,9	Hodor .			258,5	8,2
Leda-Speisefett.	 260,1	8,5	Fruchtin.			258,8	7,1
Nussin	 258,1	8,2	Crêmin .			260,8	8,3
Selekta	258,2	8,0	Sanin .			257,5	9,3
Nucifera	 257,9	9,1	Daphnin .			259,0	8,9
Parveol	 260,9	8,3	Estol			258,5	10,6
Priol	 260,7	7,9	Jennil .			255,7	11,4
Palmin	 259,2	8,6	Palmarol.			259,0	10,2
Laureol	258,7	7,8					

Nachstehende Tabelle bringt die von Reijst erhaltenen Resultate bei der Untersuchung eines Rohfettes, Vegetaline, Nutrein und Kokosstearin.

	Rohfett	Vegetalin	Nutrein	Kokos- stearin
Spezifisches Gewicht bei $30^{\circ}\mathrm{C}$ .	0,9080	0,9090	0,9050	0,9105
Schmelzpunkt °C	24,3	24,3	21,8	27,7
Säurezahl	$9,\!42$	0,042	4,32	3,06
Verseifungszahl	260,0	262,8	260,9	254,0
Jodzahl	8,56	8,55	8,57	2,90
Hehnerzahl	92,2	92,1	90,8	93,4
Reichert-Meißlsche Zahl	7,69	7,69	7,91	6,08
Azetylzahl	9,50	1,90	8,75	6,10
$n_{D}$ bei 38,7° C	1,44931	1,44980	1,45003	1,44978
Für die in Wasser unlöslichen Fettsäuren:		·	,	
Spezifisches Gewicht bei 40° C	0,8800	0,8800	0,8775	0,8805
Schmelzpunkt ° C	25,9	26,1	24,3	27,5
	273,30	272,58	271,4	266,7
Mittleres Molekulargewicht .	207,6	206,02	206,9	210,5
Azetylzahl	0,1	2,0	12,0	7,33

Das Kokosfett bildet nach den Angaben von Fendler einen Bestandteil gemischter Speisefette, so wird es als Zusatz bei der Margarinefabrikation verwendet und unter Zugabe von Milch, Eigelb, Kochsalz und Farbstoffen zu "Kokosmargarine" oder "Kokosschmelzmargarine" verarbeitet. Ferner wird Kokosfett zur Verfälschung von Kakaobutter benutzt. So findet sich unter dem Namen "Cacaoline" ein aus Kokos-

fett hergestelltes Ersatzmittel für Kakaobutter. Nachstehend ist die von Malacarne<sup>1</sup>) ausgeführte Analyse von Cacaoline angegeben:

Schmelzpunkt			29—33° C
" der Fe	ettsäuren		2830° C
Säurezahl		,.	0,560,67
Verseifungszahl			24825,7
Jodzahl			4,25,0
Reichertzahl			2,84,0
Refraktion (Zeiß-We	ollny) bei	40° C	35

Aus den Untersuchungen von Lührig<sup>2</sup>) geht hervor, daß die Verdaulichkeit des Kokosnußfettes dieselbe ist, wie die des Butterfettes und der Margarine.

### Micheliafett

Vorkommen. In der Fruchtschale von Michelia champaca, einem wegen seiner wohlriechenden, in Niederländisch-Indien heimischen, zur Familie Magnoliacee gehörigen Baume.

Eigenschaften. Das Fett ist braunrot, klar, mit kristallinischem Bodensatz und von eigenartigem Geruch.

Physikalische und chemische Konstanten des Micheliafettes

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt ° C	Verseifungszahl	Jodzahl	Autor
0,903	44—45			J. Sack <sup>3</sup> )
	—	196—199,36	66,0	Niederstadt <sup>4</sup> )

Zusammensetzung. Die Säurezahl der von Niederstadt untersuchten Probe war 52,6, was 26,3 % freien als Ölsäure berechneten Fettsäuren entspricht. Nach Sack besteht das Micheliafett aus 70 % Triolein und 30 % Tripalmitin. Ferner enthielt diese Probe 2,6 % Wasser und 0,2 % Asche.

# Njatuotalg

Vorkommen. In den Samen des Guttaperchabaumes, Palaquium oblongifolium, einer auf Malakka, Sumatra, Borneo heimischen Sapotacee. Die Samenkerne, die 85 %0 des Samens ausmachen, enthalten 32,5 %0 eines harten, weißen Fettes.

<sup>1)</sup> Malacarne, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 9, 259 (1902).

<sup>2)</sup> Lührig, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 2, 622 (1899).

J. Sack, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 10, 83 (1903).
 Niederstadt, Ber. deutsch. pharm. Ges. 12, 144 (1902).

Physikalische und chemische Konstanten des Njatuotalges

Schmelz- punkt	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Glyzerin- gehalt	Autor
38—40	4,2	201,5	34,3	95,9	10,48	de Jong und Tromp de Haas

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Njatuotalges

Schmelzpunkt  C	Säurezahl	Mittleres Molekulargewicht	Autor
60	203	276	de Jong u. Tromp de Haas

Zusammensetzung. Der Najatuotalg besteht aus 57% Stearin, 36% Olein und 6,5% Palmitin.

### Borneotalg

Tangkawangfett. — Suif végétale de Borneo. — Borneo tallow. — Sego di Borneo

Vorkommen. In den Früchten der zur Familie Dipterocarpus gehörenden Bäume wie Shorea stenoptera Burck, Shorea hypochra, Shorea aptera, Isoptera Borneensis, Shorea Gysbertiana, Shorea scaberrima usw.. die in Holländisch Ostindien und Indochina heimisch sind. Die Früchte enthalten 40—50% Fett.

Darstellung. Die Gewinnung des Fettes geschieht in der Weise, daß die harten, vom Baume abgefallenen Früchte eine Zeit an einem feuchten Ort aufbewahrt werden, bis die Schale aufbricht und die Samen zu keimen beginnen, und läßt sie dann an der Sonne trocknen. Die Kerne werden hierauf von den Schalen befreit, in Körbe aus Bambusrohr gebracht und über kochendem Wasser aufgehängt. Sobald die Kerne weich und teigig geworden sind, werden sie in Säcke gebracht und ausgepreßt, hierauf mit Wasser ausgeschmolzen und in ausgehöhlte Bambusstäbe gegossen, wodurch man die im Handel verbreitete zylindrische, walzenförmige Form erhält.

Eigenschaften. Der Borneotalg, in der Heimat unter dem Namen "Minjak Tangkawang" bekannt, hat eine hell gelbgrüne Farbe, die an der Luft weiß wird, einen milden Geruch und Geschmack, im frischen Zustande hat er einen an Kakao erinnernden Geruch. Der Talg hat eine kristallinische, körnige Struktur und ist an der Oberfläche mit feinen weißen Stearinnadeln bedeckt, deren Menge in einer von Geitel untersuchten Probe 9,5—10% betrug.

Physikalische und chemische Konstanten des Borneotalges.

	_	zifisches ewicht	Erstarrungs- C punkt	Schmelzpunkt °C	$\begin{array}{c} Verseifungs-\\ zahl \end{array}$	Jodzahl	Hebnerzahl	Refraktion im Butter- refraktom. bei 40 ° C	Autor
				Beginn 35 bis 36 Ende 42	}-		95,7		Geitel
Shorea aptera	_			31	191,2	15	95,5	)-	
Isoptera borneensis	-		_		192,2	16	95,3	}-	Heine
	-	- 1	_	-		31	95,7		
Aus Nieder- ländisch- Indien	15	0,963	26 bis 27	36,5—41,5	191,5	29,2		45,7	Behrend
_	100	0,8920	22	37,5	19 <b>2,4</b> bis 196	30 bis 31			Sachs
		- 1		42-45	193,8	29,4		45	Farnsteiner
	_		_	34,5-34,7	_				Klimont

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Borneotalges

	Erstarrungs- punkt	Schmelz- punkt	Mittleres Molekular- gewicht	Refraktion im Zeiß-Butter- refraktometer bei 60 ° C	Autor
	53,5-54,0		283,7	_	Geitel
Shorea aptera	51	55	268	- }	Heim
Isoptera bornensis .	51	55	256	- 5	Herm
Aus NiederlIndien .	48,5—51,0	5455		25,3	Behrend
	52	53,5	273,5	_	Sachs
-	'	5557		-	Farnsteiner

Zusammensetzung. Der Gehalt des Borneotalges an freien auf Ölsäure berechneten Fettsäuren betrug in einer von Behrend untersuchten Probe 11 %.

Die Fettsäuren des Talges bestehen nach Geitel aus 66 % Stearinsäure und 34 % Ölsäure.

In einem Fett von Shorea aptera fand Heim  $16.7\,^{\circ}/_{\circ}$  Ölsäure und  $78.8\,^{\circ}/_{\circ}$  fester Fettsäuren; Isoptera borneensis gab  $18\,^{\circ}/_{\circ}$  Ölsäure und  $77\,^{\circ}/_{\circ}$  fester Fettsäuren. Die festen Fettsäuren erstarrten bei  $61\,^{\circ}$  C und schmolzen bei  $63\,^{\circ}$  C.

Klimont isolierte aus dem Borneotalge Tristearin, Tripalmitin Distearinsäureölsäureglyzerid vom Schmelzpunkt 44°C und Dipalmitin säureölsäureglyzerid vom Schmelzpunkt 33—34°C.

Verwendung. Borneotalg wird von den Eingeborenen als Speise fett, als Schmiermittel und zur Kerzenfabrikation verwendet. In Europ wird er als wertvolles Material zur Seifen- und Kerzenfabrikation geschätzt

### Rambutantalg

Suif de Rambutan. — Rambutan tallow. — Sego di Rambutan

Vorkommen und Darstellung. In den Samen der klettenartige Zwillingspflaume, Nephelium lappaceum L., eines auf den Sundainseln Malakka und einigen Provinzen Chinas wachsenden Baumes, ist de Rambutantalg enthalten. Er wird den Samen durch Pressen ode Extraktion mit Äther entzogen. Die Samen liefern etwa 40—48 % Fet

Eigenschaften. Der Rambutantalg hat eine gelbe Farbe un zeigt schon dem unbewaffneten Auge kristallinische Struktur.

Physikalische und chemische Konstanten des Rambutantalge

Spezifisches Gewicht bei 18°C	Er- S starrungs- punkt	Schmelz- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Azetylzahl	Autor
0,9236	38—39	42-46	193,8	39,4	92,0	2,2	10,3	Raczewsk

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Rambutantalges

Erstarrungs- punkt	Schmelzpunkt	Verseifungs- zahl	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl	Autor
57	58—61	186,4	300,9	41,0	Raczewski

Zusammensetzung. Eine von Raczewski<sup>1</sup>) untersuchte Prob gab die Säurezahl 42,9, was einem Gehalt an freien, als Ölsäure be rechneten Fettsäuren von 21,45 % entspricht. Das hohe mittlere Mole kulargewicht der Fettsäuren deutet auf die Anwesenheit von Fettsäure mit höherer Kohlenstoffatomzahl als 18 hin, was sich auch durch di Isolierung der Arachinsäure bestätigte. Außer der Arachinsäure ent

<sup>1)</sup> Raczewski, Monatsh. f. Chemie 16, 866 (1895).

halten die Fettsäuren etwa 45,5% Ölsäure neben geringen Mengen Stearinsäure. Palmitinsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

### Phulwarabutter

Fulwabutter, Indische Butter, Sheabutter. — Beurre de Fulware. — Phulwara Butter, Indian Butter

Vorkommen und Darstellung. In den Samen des indischen Butterbaumes, Bassya butyracea Roxb., Illipe butyracea L. von der Gattung der Sapotaceen, der in den Himalavagegenden heimisch ist. Die Früchte dieses Baumes, Kariténüsse genannt, liefern im zerkleinerten Zustande bei mehrstündigem Auskochen 50-52 % Fett, das in den Handel unter dem Namen "Kariti" oder "Karité" gelangt.

Eigenschaften. Die Phulwarabutter ist ein weißes Fett von schmalzartiger Konsistenz, von mildem Geruch und sehr angenehmem, etwas adstringierendem Geschmack.

Physikalische und chemische Konstanten der Phulwarabutter

	ezifisches ewicht	Schmelz- punkt	$\nabla$ erseifungszahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Butterrefrakto- B meter bei 40°C g	Oleorefrakto- uoi O meter E	Brechungsexponent	Autor
		48-49						_		Schädler <sup>1</sup> )
_	_	30	175	19,75	19,2	1,19		+ 18		$Jean*)^2)$
		30	175			2,6		+ 22	_	" **)
			bis 176							
15	0,9550	40			_		43			Marpmann <sup>3</sup> )
$\frac{100}{100}$	0,8970	39	190,8	42,12	94,86	0,44	48,2	_	1,4570	Crossley u. Le Sueur <sup>4</sup> )

<sup>\*)</sup> Durch Auskochen mit Wasser gewonnen.

Fettsäuren

Erstarrungspunkt ° C	Autor
54,5 (Titer)	Jean

Zusammensetzung. Die von Crossley und Le Sueur untersuchte Probe hatte die Säurezahl 16,44, was 8,22% freien, auf Ölsäure

<sup>\*\*)</sup> Durch Extraktion mit Petroläther.

<sup>1)</sup> Schädler, Annal. Chim. anal. appl. 11, 201 (1906).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Jean, The Analyst 31, 365 (1906). <sup>3</sup>) Marpmann, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 18, 221.

<sup>4)</sup> Crossley und Le Sueur, Journ. Soc. d. Chem. Ind. 17, 993 (1898).

20 またが、こうで、これが必ずな、この、これを持ち着を記憶を見るできるというのできます。 またできる までものできた 大変なない ままでしました かんきじんている 地名のおけん はいかい

berechneten, Fettsäuren entspricht. Eine von Jean analysierte Probe enthielt  $4,53\,^{\circ}/_{\circ}$ . Die unlöslichen Fettsäuren bestehen aus  $76\,^{\circ}/_{\circ}$  festen und  $24\,^{\circ}/_{\circ}$  flüssigen Säuren. Der Glyzeringehalt war in einer Probe  $8,85\,^{\circ}/_{\circ}$ .

Verwendung. Die Phulwarabutter wird als Speisefett und zur Verfälschung der Butter benutzt. Ferner findet sie in der Seifen- und Kerzenfabrikation Verwendung.

#### Aourakernöl

Huile d'amande d'Aoura. - Aware kernel oil

Vorkommen. Dieses Öl stammt aus den Kernen der in Französisch-Guyana heimischen Aourapalme Astrocaryum vulgare Mart. In Guyana ist das Fett unter dem Namen Quio-quio oder Thio-thio bekannt.

Darstellung. Das Fett wird durch Extraktion und durch Auskochen der Kerne mit Wasser gewonnen.

# Physikalische und chemische Konstanten des Aourakernöles

Erstarrungs- punkt	Schmelzpunkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Autor
26,2	29,3	242,5—243,3	10,4—11,2	Bontoux

# Chemische Konstanten der Fettsäuren des Aourakernöles

Neutralisationszahl	Mittleres Molekulargewicht	Autor
248,4-249,8	225	Bontoux

#### Kusuöl

Vorkommen. In den Samen von Cinamomum camphora Nees, einer zur Familie Lauraceae gehörenden Pflanze. Der Fettgehalt der Samen beträgt 42,37 %.

Eigenschaften. Das Kusuöl hat eine feste Konsistenz und ist seinen Eigenschaften nach dem Kokosnußöl sehr ähnlich.

# Physikalische und chemische Konstanten des Kusuöles

Spezifischer Gewicht bei   °C	Schmelz- punkt	Säurezahl	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl (Wijs)	Reichert- Meißlsche Zahl	Autor
25 0,926 100 0,876	$\begin{bmatrix} 7 \\ 0 \end{bmatrix}$ 22,8	4,70	283,76	4,49	0,53	{ Mitsumaru Tsujimoto ¹)

<sup>1)</sup> Mitsumaru Tsujimoto, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 15, 168 (1908).

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Kusuöles

Spezifisches Gewicht bei 100° C	Schmelz- punkt ° C	Neutrali- sationszahl	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl (Wijs)	Autor
0,8412	21	292,83	191,57	5,07	Mitsumaru Tsujimoto

## Teglamfett

Vorkommen. Das Teglamfett kommt in den Früchten einer Dipterocarpacee Isoptera Borneensis vor; die Nüsse sind unter dem Namen Eukabang Changi bekannt.

Eigenschaften. Das Teglamfett hat eine hellgelbe bis gelbgrüne Farbe, im geschmolzenen Zustande hat es eine gelbe Farbe mit grünem Stich. Sein Geschmack ist süß und butterartig.

# Physikalische und chemische Konstanten des Teglamfettes

Spezifische Gewicht bei $\frac{100^{\circ}}{15,5^{\circ}}$	punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Refraktion im Butterrefraktom, bei 40°C	Autor
0,856	2831	192,1	31,5	45,7	O. Sachs 1)

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Teglamfettes

Erstarrungspunkt  OC	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl	Autor
56	277	32,7	O. Sachs

Die Säurezahl einer Probe betrug nach Sachs 11,3, entsprechend 5,65 % freier, auf Ölsäure berechneter Fettsäuren. Der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren war 1,1 %.

# Chinesischer Talg, Stillingiatalg, Vegetabilischer Talg Suif d'arbre, Suif vegetale de Chine. — Vegetable tallow of China. — Sego di Stillingia

Vorkommen. In den Samen des chinesischen Talgbaumes, Stillingia sebifera Juss., Croton sebiferum Linn., Sapium sebiferum, einer in großem Maßstabe in China und Indochina, Indien, auch in Südkarolina und Florida kultivierten Euphorbiacee.

<sup>1)</sup> O. Sachs, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz.-Ind. 15, 33 (1908).

Manual Comment

Darstellung. Die Frucht enthält drei eiförmige Samen, die Samenschale ist mit einer dicken, harten, talgartigen Schicht überzogen, der Samenkern enthält ein flüssiges Öl. Es lassen sich somit aus den Samen drei Arten Fett gewinnen: das Fett aus der Samenschale, das flüssige Öl des Kerns und das Gemisch beider, das durch Pressen der ganzen Samen erhalten wird.

Die reifen Samen werden in großen, mit zahlreichen Löchern versehenen Holzzylindern mit Wasserdampf behandelt, wobei der Talg vollständig abfließt; dieser wird nach dem Erstarren noch einmal geschmolzen und filtriert, und man erhält so den reinen harten Talg, der bei den Eingeborenen "pi-yu", "pi-iéon" genannt wird. Die zurückbleibenden talgfreien Samen werden zerkleinert, die Masse mit wenig Wasser erhitzt und ausgepreßt, wobei ein flüssiges Fett, das Stillingiaöl, erhalten wird, das bei den Eingeborenen den Namen "ting-yu" führt. Durch Kombination der Wasserbehandlung und des Auspressens, d. h. werden die Samen mit der Talgschicht in steinernen Mörsern mit heißem Wasserdampf behandelt und die Masse ausgepreßt, so resultiert ein unter dem Namen "Mou-iéon" im Handel gleichfalls als chinesischer Pflanzentalg bekannter Talg.

Die Samen enthalten nach den Untersuchungen von Tortelli und Ruggeri 22% och chinesischen Talg und 19,2% Stillingiaöl. Die Früchte von Sapium sebiferum, "cây-sói" genannt, liefern nach Lemariés 60% Schalen und 31% Kerne. Die Schalen enthalten 29,5% weißes, festes Fett, die Kerne 59,5% öl. Schindler und Waschata) erhielten aus den Samen 37% Talg.

Eigenschaften. Der reine chinesische Talg ist rein weiß oder grünlich weiß, geruch- und geschmacklos, ziemlich hart, läßt beim Zerdrücken zwischen Papier keinen Fettfleck zurück und schmilzt bei 44,5 °C. In den Handel kommt er in harten, brüchigen, außen rötlich bestäubten, innen mattweißen Stücken. Das Gemisch von chinesischem Talg und Stillingiaöl — Mou-iéon — ist eine leichte weiße, schwach riechende Masse, die beim Liegen gelb bis braun wird, schmilzt bei 35 °C und wird fest bei — 22 °C.

Der chinesische Talg ist in allen fettlösenden Mitteln löslich, löst sich auch in warmem, absolutem Alkohol, scheidet sich aber beim Er-

kalten zum größten Teil wieder aus.

(Physikalische und chemische Konstanten des chinesischen Talges und der Fettsäuren s. Seite 287 und 288.)

Zusammensetzung. Der Gehalt des chinesischen Talges an freien, auf Ölsäure berechneten Fettsäuren betrug nach De Negri und Fabris<sup>2</sup>) in einer Probe 1,2%, nach De Negri und Sburlati<sup>3</sup>) 1,1%, nach Gianolio in einer alten Probe 2,8%, nach Lewkowitsch in mehreren

in the second with the second

<sup>1)</sup> Schindler und Waschata, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 12, 223 (1905).
2) De Negri und Fabris, Selmi 1894, 32.

b) De Negri und Sburlati, Chem. Ztg. Rep. 1897, 5.

Physikalische und chemische Konstanten des chinesischen Talges

		חשומ לוו ד	ny anadana una	TO STEP OF TO B				200		0	
Spe	Spezifisches Gewicht ei	Er- starrungs- punkt	Schmelz- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Нерпетгар	Reichert- Meißlsche Zahl	Refraktometer anzeige im Zeiß-Butter- refraktometer bei °C	ometer- e im dutter- ometer	Brechungs- exponent bei • C	Autor
70	0,918		44,5	_							Qobedloss
70	0,915	- 22	35	l ~_							оспапієг
5	0,9182 - 0,9217	27,2—31,1	36,5-44,1	3-31,1 36,5-44,1 198,5-202,2 28,5-37,74	28,5-37,74	l					De Negri, Sburlati
2	0,9185	1	44		1	}			1		Marpmann
10	0,918	26,7	44,5		1			40	41		Thomson u. Wood
10	0,915		35	1		1		1	1		Lemarié
0	0,915		53,3		38,3	1	1			1	Jules Jean
10	0,9186	ļ	1					[ 46	40		
2 0	0,8600	37,7	52,5	231	0,61	93,45	69,0	50	38	1	Zay u. Musciacco
. I	1	26,3	46	200,3	32,1-32,3	1			1		Lewkowitsch
1	1	35,0	43-45	203,6	35,5		ı	1		1	Hobein
	1	32,0	39—42	203,3	28,5	1				1	£
1	1	l	36,4	203,5	27.6	1	1	1	1	ı	Klimont
		27—34	37-44	179,0	45,2—53		1	1		1	De Negri u. Fabris
		l		196,0	28,1—48,9		1			1	Gianolio
1		I	l	8'902	40,33	- 1	1	1			Rosauer n. Eisenstein
	1		1		44-46					1,4503	Mecke
1	I	-	ı	1	22,87	I				1	Hehner u. Mitchell

Physikalische	und	chemische	Konst	tanten	der	Fettsäuren
		es chinesis				

Erstarrungs- punkt	Schmelz- punkt	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fett- säuren	Mittleres Mole- kular- gewicht	Autor
52,5 (Titer)				_		Rosauer, Eisen- stein
52,1—53,5 (Titer)	_	_	34,2-34,3			Lewkowitsch
41	51	207,9	38,1	_		Hobein
40	49	206,4	29,2		-	>2
34-42	39-47	181,2 bis 182,1	47,0—54,8			De Negri und Fabris
45,2-47,9	53—56,9	202 bis 208,5	30,3-39,5			De Negri und Sburlati
56,4	56,8		_	_	-	Jules Jean
53,0	55,0	240,1		97,04	231,4	Zayu. Musciacco
-	56-57	_	_	-	-	Meyer

Proben 3,54—3,76%, nach Klimont¹) 7,1%, nach Zay und Musciacco 11,25%, nach Rosauer und Eisenstein im Durchschnitt 7,9% in mehreren Handelsproben.

Der chinesische Talg besteht nach den Angaben von Maskelyne<sup>2</sup>) hauptsächlich aus Palmitin und Olein. Diese Angabe ist von Hehner und Mitchell, sowie von Klimont bestätigt, die ebenfalls kein Stearin nachweisen konnten. Letzterer isolierte aus dem chinesischen Talg beträchtliche Mengen von Dipalmitinölsäureglyzerid. Nach seiner Ansicht besteht der Talg vorwiegend aus Oleodipalmitin und geringen Mengen von Tripalmitin.

Nach Zay und Musciacco beträgt das Molekulargewicht der unlöslichen Fettsäuren 231,4, ferner fanden sie flüchtige Fettsäuren von dem Molekulargewichte 132,8.

Verwendung. Der chinesische Talg wird in großen Mengen zur Fabrikation von Kerzen und von Seifen benutzt. Seit alter Zeit wird er zur Kerzenfabrikation für den buddhistischen Ritus verwendet, meist mit bestimmten Mengen des "Chung-pi-lah", des weißen chinesischen Insektenwachses, gemischt und mit verschiedenen Farbstoffen gefärbt.

<sup>1)</sup> Klimont, Monatshefte f. Chem. 24, 408 (1903); 26, 563 (1905).

<sup>\*)</sup> Maskelyne, Staz. sperim. agrar. 36, 169 (1903).

#### Kakaobutter

Beurre de Cacao. — Cacao Butter. — Burro di Cacao

Vorkommen. Dieses Fett kommt in den Kakaobohnen, den Samen des Kakaobaumes, Theobroma Cacao Linn., einer Sterculiacee vor, sowie in den verwandten Arten, wie Theobroma bicolor Humb., Theobroma angustifolium Sessé, Theobroma leiocarpum Bern., Theobroma pentagonum Bernh., Theobroma microcarpum Mart., Theobroma speciosum Willd. und Theobroma silvestris Mart., die sämtlich in Zentral- und Südamerika und in anderen Tropenländern kultiviert werden.

Die Samen bestehen aus etwa 12% Schalen und 88% Kernen; der Fettgehalt der Kerne schwankt zwischen 45 und 55%. Nach Davies¹) und M'Lellan beträgt der Fettgehalt der gerösteten Kakaobohnen 51,33% bis 56,57% und auch mehr, nach Wellmans²) enthalten die Bohnen im Durchschnitt 55%. Die von Davies und M'Lellan untersuchten verschiedenen Kakaosorten gaben folgende Prozentwerte:

Ursprung	Fett %	
Ecuador, Arreiba		54,66
" andere Varietäten		52,87
Venezuela, Ost-Caracas		51,33
" West-Caracas		53,05
Holländisch-Guinea, Surinam		56,37
Brasilien, Para		54,98
" Bahia		54,33
Afrika, Westküste		54,18
Westindien, Trinidad		54,57
" Grenada		55,30
" Dominica		56,03
" Santa Domingo, Samana		55,38
Jamaica		56,57
Zeylon		53,36

Darstellung. Die Kakaobohnen werden geröstet, geschält, fein gemahlen, die Masse auf 70—80°C erwärmt, in Säure gebracht und zwischen den mit Wasserdampf erhitzten Platten der hydraulischen Presse ausgepreßt, wobei 30—35°/0 Öl abläuft, das man durch gut getrocknete Filter filtriert. Die noch 10—15°/0 Öl enthaltenden Preßrückstände werden zur Herstellung von Schokolade verwendet. Die Ausbeute gestaltet sich etwas günstiger, wenn man die geschälten Bohnen zuerst grob zerkleinert und preßt, die Masse dann fein pulverisiert und der zweiten Pressung unterwirft.

<sup>1)</sup> Davies und M'Lellan, Journ. Soc. Chim. Ind. 23, 480 (1904). — Chem. Revue d. Fett- u. Harzind. 11, 151 (1904).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Wellmans, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 9, 206 (1903).

Physikalische und chemische

Spe	zifisches Gewicht	Er- starrungs- punkt	Schmelz- punkt	Verseifungszahl	Jodzahl
bei °C		°C	°C		
15	0,8900—0,9000	20,5		_	eha <del>drora</del>
15	0,950—0,952	20	32-34		
15	0,945-0,946				
20	0,9702	_			
50 15,5	0,8920				
$\frac{98}{15,5}$	0,8577				_
$\frac{100}{15}$	0,8570				
15	0,970	_	32,5		
15	0,964-0,976	-	30-32-34	l .	27,9—37,5
100	0,8580	23	32-33	198—200	34
2002-00	1	27,3	33,5	_	_
		21,5—23	28-30	193,55	36,62
-	· —		30-33		
	_	1	34-35,5	_	
	_	_	29	_	
		!	( 34-35 )		
	_	-	selten 33—36		34—38
		:	32-34		
	_		26,5-35,0	193,2—203,72	
	_	_	32,1—33,6	192—202	$\left\{ {33,4-37,5\atop 35-37} \right\}$
<del></del>	_		28—33	191,8—194,5	34,3-37,0
	_			_	34,5 (Wijs)
	_	<u> </u>		THEORY LIES	34
	<u> </u>	_		_	34
_	_				32,8-41,7
	<u> </u>	_	_	I -	_
	_	_			

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Echte Kakaobutter. <sup>2</sup>) Im Laboratorium aus gerösteten Bohnen dargestellt.

Konstanten der Kakaobutter

Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Refraktion im Zeiß- Refrakto- meter bei 40°C	Brobei	echungsexponent	Kritische Lösungs- temperatur nach Crismer	Autor
				_		Schädler
	- I	_		_		Hager
-			-		_	Rakusin
	1,6	-	_			Allen
againman.		47		_ ,		Marpmann
			-			E. Dietrich
			60	1,4496		Thörner
				pare may		Rüdorff
			-		-	De Negri, Fabris
		*********				Herbst
-		5-40-4mg	-		_	Wimmel
94,59			-		_	Bensemann
		_	-	_		Welmans
<b>Manager</b>			_		_	K. Dietrich
	-		-	_		Filsinger
_{	$ \begin{array}{c} 0,2^{1})\\ 0,5^{2})\\ 0,33-0,38^{3})\\ 0,83^{4}) \end{array} $	} _			_	Lewkowitsch
	_	l' <u> </u>				Visser
					_	Hübl
		46-46,5				Mansfeld
		46-47,8	40	1,4565-1,4578		Strohl
		41,8	40		_	Utz
	_		-	·	71,5-74,5	Crismer
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1	1	l .	1.4,5 .4,0	

<sup>8)</sup> Echte englische Kakaobutter, frisch. 4) Echte holländische Kakaobutter, frisch. 19\*

A CONTRACTOR OF THE PROPERTY O

Zur Gewinnung eines ölfreien Kakaopulvers, eines entölten Kakao, werden die gerösteten und gemahlenen Bohnen mit Äther, Petroläther oder Benzin extrahiert.

Bei der Darstellung des "leichtlöslichen" Kakaopulvers verfährt man in der Weise, daß man vor oder während des Röstens Wasser oder auch Alkalikarbonat zusetzt. Beim Erhitzen wird die Stärke in leichtlösliche Form übergeführt, das Fett emulgiert und die freien Fettsäuren verseift. Auf solche Weise enthält oft die aus diesem Produkte hergestellte Kakaobutter Alkalien resp. Seifen.

Eigenschaften. Die frische Kakaobutter hat eine gelblichweiße Farbe, die bei längerem Liegen in Weiß übergeht, einen milden, angenehmen Geschmack und einen schokoladenähnlichen Geruch. Beim Kochen mit Alkohol verliert Kakaobutter ihren Geruch und die Farbe. Die Konsistenz ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich fest. Charakteristisch ist die lange Haltbarkeit des Fettes, das nur schwer ranzig wird. Klimont erklärt dieses Verhalten durch die Gegenwart von gemischten Glyzeriden in der Kakaobutter, wie Oleodistearinsäureglyzerid, Oleodipalmitinsäureglyzerid, bei denen die Doppelbindung des vielleicht mittelständigen Ülsäureesters durch die Reste der gesättigten Säuren geschützt wird.

Die ältere Angabe, daß Kakaobutter nicht ranzig wird, hat Dietrich durch seine Versuche widerlegt, indem er Kakaobutter, von der 1 g in frischem Zustande 0,06 ccm ½ Normallauge zur Neutralisation erforderte, nach sechs Monate langem Stehen in geschlossenen Gläsern titrierte und zur Neutralisation 0,22 ccm verbrauchte. Später wies auch Lewkowitsch nach, daß Kakaobutter, wie alle anderen Fette, unter den die Hydrolyse und darauf folgende Ranzidität begünstigenden Bedingungen ranzig wird.

(Physikalische und chemische Konstanten der Kakaobutter siehe Seite 290 und 291.)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren der Kakaobutter

Erstarrungs- punkt °C	Schmelzpunkt	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Brechungs- exponent bei 60° C	Autor
48,3—49,2 (Titer)		_			Lewkowitsch
51,0	52		_	_	Hübl
45—47	48-50		39,1		De Negri u. Fabris
46—47	49—50	198	32,6	1,422	Thörner
	Beginn 48-49			·	
_ {	Ende 51-52				70
	Beginn 49-50		_		Bensemann
(!	Ende 52-53				4

Zusammensetzung. Die Säurezahl bei verschiedenen Handelsproben betrug nach E. Dietrich 1,0—2,3, entsprechend 0,5—1,15% freien auf Ölsäure berechneten Fettsäuren, nach K. Dietrich 3,2—25,36 resp. 1,6—12,68%. In einer Reihe von frischen Kakaobutterproben fand Lewkowitsch Säurezahlen 1,1—1,95, entsprechend 0,55—0,98% freien Fettsäuren, eine zehn Jahre alte zeigte die Säurezahl von 4,6 resp. 2,3% freie Fettsäuren.

Kakaobutter besteht aus den Glyzeriden der Palmitinsäure, Stearinsäure und Arachinsäure. Die von Traube¹) angegebene Laurinsäure konnte durch die neueren Untersuchungen nicht nachgewiesen werden, ebenfalls hat sich die von Kingzett²) aus der Kakaobutter isolierte Theobrominsäure, C<sub>64</sub> H<sub>128</sub> O<sub>2</sub>, nach den Angaben von Graf³) als Arachinsäure erwiesen. Die Gegenwart von Linolsäure haben Benedikt und Hazura⁴) nachgewiesen. Nach Lewkowitsch enthält die Kakaobutter 39 ⁰/₀, nach Hehner und Mitchell⁵) etwa 40 ⁰/₀ Stearinsäure. Ferner isolierte Farnsteiner 59,7 ⁰/₀ feste Fettsäuren, 31,2 ⁰/₀ Ölsäure und 6,3 ⁰/₀ anderer flüssiger Fettsäuuren. Die ältere Annahme, daß in der Kakaobutter auch Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure vorhanden sind, konnte durch die neueren Untersuchungen nicht bestätigt werden.

Auf die Gegenwart von gemischten Glyzeriden in der Kakaobutter hat zuerst Klimont<sup>6</sup>) hingewiesen, indem er durch fraktionierte Kristallisation aus Azeton und Chloroform Oleodistearinsäureglyzerid,  $C_3 H_5$   $(C_{18} H_{85} O_2)_2 C_{18} H_{85} O_2$ , vom Schmelzpunkt  $44^{\circ}$  C und Oleodipalmitinsäureglyzerid,  $C_3 H_5 (C_{16} H_{81} O_2)_2 C_{18} H_{88} O_2$ , vom Schmelzpunkt  $37-38^{\circ}$  C isolierte. Fitzweiler<sup>7</sup>) erhielt  $6^{\circ}/_{0}$  Oleodistearin vom Schmelzpunkt  $44,5-55^{\circ}$  C.

Die Kakaobutter wird oft verfälscht oder vollständig durch Surrogate, besonders durch "Schokoladenfette" ersetzt. Diese bestehen meistens aus Kokosnußstearin oder Palmkernstearin. Die Zusammensetzung einiger als Ersatzstoffe für Kakaobutter dienender Fette ist aus nachstehender Tabelle (s. Seite 294) ersichtlich (O. Sachs)<sup>8</sup>).

Der Schmelzpunkt des Fettes kann nicht als absolut entscheidend angesehen werden, da nach Welmans<sup>9</sup>) geschmolzene Kakaobutter einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt zeigt und den normalen höheren Schmelzpunkt erst dann wiedergewinnt, wenn die Butter mehrere Tage in einem Exsikkator gestanden hat. Auch zeigt die geschmolzene Kakaobutter nach dem Erstarren ein erniedrigtes Gewicht; dieses gewinnt erst

Traube, Wagners Jahresb. 1883, 1159.
 Kingzett, Journ. Chem. Soc. 1878, 38.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Graf, Arch. f. Pharm. 26, 830 (1888).

<sup>&#</sup>x27;) Benedikt und Hazura, Monatsh. f. Chem. 10, 353 (1886).

<sup>5)</sup> Hehner und Mitchell, Analyst 1896, 328.

Klimont, Chem. Ber. 34, 2686 (1901). Monatsh. f. Chemie 23, 51 (1902);
 929 (1904); 26, 586 (1905).

<sup>7)</sup> Fitzweiler, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 18, 371 (1902).

<sup>8)</sup> O. Sachs, Chem. Revue d. Fett- u. Harz-Ind. 15, 33 (1908).

<sup>9)</sup> Welmans, Pharm. Zeitschr. 1900, 99; Seifenfabrikant 1901, 4 u. 5.

	Reine			Ersatzstof	fe	
	Kakao- butter	Dikafett	Tangka- wangfett	Illipefett	Kokosnuß- stearin	Palmkern- stearin
Schmelzpunkt.	32—33	38,9	37,5	24—29	29,3-29,5	31,5-32,0
Erstarrungspunkt	23	27,2-29,4	22	19—22	26,5	28
Jodzahl	33,4-37,5	5,2	3031	53,4-60,0	4,01-4,51	8
Verseifungszahl	198	244,5	$192,4\mathrm{bis}$	190,9	252	242
Reichert-Meißl- *sche Zahl	0,30	0,42	_	0,44	3,4	2,2
Spez. Gewicht bei 100°C	0,8577		0,8920	0,8943	0,8700	0,8700

nach 4—8 Tagen, manchmal erst nach 3—4 Wochen, sein Maximum wieder. Zum Nachweis der Schokoladenfette genügt die Bestimmung der Verseifungszahl und Jodzahl; erstere wird bedeutend erhöht, letztere dagegen beträchtlich erniedrigt.

Ein unter dem Namen "Kakaobutter 5" in Form von Broten oder Tafeln im Handel bekanntes Surrogat zeigte nach den Untersuchungen von Posetto¹) einen salzähnlichen Geschmack, schwachen Geruch und folgende Konstanten:

Schmelzpunkt					34	$-35,5^{\circ}$	j
Verseifungszahl .						237	
Jodzahl						7,8	
Reichert-Meißlsche	2	Zah	l			5,5	

Dieses Surrogat löste sich nur teilweise in 95 prozentigem Alkohol. Die beiden Anteile, der in Alkohol schwerlösliche und leichtlösliche, zeigten verschiedene Konstanten. Posetto nahm an, daß eine Mischung von 70—75 % Kokosnußöl mit 25—30 % Japanwachs vorliegt.

Die Gegenwart von Mandelöl, Arachisöl, Sesamöl, Haselnußöl läßt sich leicht an der bedeutenden Erhöhung der Jodzahl, sowie an der Erniedrigung der Schmelz- und Erstarrungspunkte erkennen.

Kakaobutter wird oft mit Paraffin, Wachs, Stearinsäure und Nierenfett (Talg) verfälscht.

Wachs und Paraffin können leicht durch die größere Menge der unverseifbaren Bestandteile sowie durch die Erniedrigung der Verseifungsund Jodzahl nachgewiesen werden; außerdem würde sich Bienenwachs durch die hohe Säurezahl verraten. Stearinsäure erhöht die Säurezahl und erniedrigt die Jodzahl. Der Nachweis des Talges wird durch das verschiedene Verhalten des reinen und des verfälschten Kakaofettes gegen Lösungsmittel erbracht.

<sup>1)</sup> Posetto, Giorn. Farm. Chim. 50, 887 (1901).

Ätherprobe. Nach Björklunds¹) Angabe verfährt man in der Weise, daß man 3 g der Probe in einem Reagenzrohr mit dem doppelten Gewicht Äther übergießt, das Rohr mit einem Korken verschließt und die Masse durch Umschütteln bei 18°C in Lösung bringt. Hierauf senkt man das Reagenzrohr in Wasser von 0°C ein und beobachtet die Zeit, in der die Lösung milchig trübe wird oder weiße Flocken abscheidet, ferner die Temperatur, bei der die aus dem Wasser herausgenommene Lösung wieder klar wird. Björklunds machte folgende Beobachtungen:

			Trübung bei 0°C nach Minuten	Klare Lösung bei <sup>o</sup> C
Reine Kakaobutter	-	•	10—15 8 7	19—20 22 25

Die von Filsinger<sup>2</sup>) vorgeschlagene Modifikation der Ätherprobe besteht darin, daß er 2 g des Fettes in 6 ccm eines aus 4 Teilen Alkohol und 1 Teil Äther bestehendem Gemische auflöst und stehen läßt. Reines Fett bleibt auch bei 0°C klar. Lewkowitsch sieht in dieser Modifikation keine Verbesserung.

Anilinprobe. 1 g Kakaobutter wird in 2—8 g Anilin bis zur Lösung erwärmt und 1 Stunde bei 15°C oder 1¹/2—2 Stunden bei 17—20°C stehen gelassen. Ist das zu prüfende Kakaofett rein, so schwimmt es als flüssige Schicht auf dem Anilin, enthält es aber Talg, Stearinsäure oder Paraffin, so setzen sich körnige oder schollige Partikelchen in der Ölschicht ab, die bei gelindem Umschwenken an den oberen Wandungen hängen bleiben. In Gegenwart von Wachs oder Paraffin erstarrt die Fettschicht, bei einer großen Menge Stearinsäure findet überhaupt keine Trennung in 2 Schichten statt, sondern das Gemisch erstarrt zu einer kristallinischen Masse (Hager)³).

P. van der Wieleu<sup>4</sup>) hat untersucht, welchen Einfluß ein Zusatz von je 10 % einiger Verfälschungsmittel auf die Konstanten der Kakaobutter und auf die Anilinprobe ausübt. Utz hat seinerseits die Beeinflussung der Refraktion der Kakaobutter durch die Verfälschung untersucht. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt (siehe Seite 296).

<sup>1)</sup> Björklunds, Zeitschr. f. anal. Chem. 3, 233 (1864).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Filsinger, Zeitschr. f. anal. Chem. 19, 247 (1880).

B) Hager, Zeitschr. f. anal. Chem. 19, 246 (1880).

<sup>4)</sup> P. van der Wielen, Pharm. Weekblad 1902, 26.

-								and the second second		
			• Erstar- Orungspunkt	Schmelz-Opunkt	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Anilinprobe nach Hager	Brechungs- exponent bei 40 ° C	Refraktion im Butter- refraktometer
Ka	kaobi	ıtter	26	32	1,62	193	34,9	Nach 4 Stunden   2 helle Lagen	1,4578	47,7
	(+10	% Olivenöl	25	29		194	40,3	Nach 4 Stunden   2 helle Lagen	1,4590	49,5
	"	festes Paraffin	25	30		176	32,5	Nach 1 Stunde die     obere Lage fest	1,4572	46,9
	29	flüss. Paraffin						_	1,4554	44,3
ter	17	Rindertalg .	26,5	31,5		196	36,8	Nach 4 Std. die     obere Lage trübe	1,4574	47,2
out	,,	Hammeltalg.	_			—			1,4575	47,3
Kakaobutter	, ,	Kokosnußöl .	24	32		202	33,7	$\left\{ egin{array}{ll}  ext{Nach 4 Stunden} \ 2  ext{ helle Lagen} \end{array}  ight\}$	1,4562	45,5
K	77	Wachs	29	33	3,4	189	33,9	Es bilden sich keine 2 Lagen, wird sehr rasch steif	Weißes 1,4576 Gelbes 1,4580	47,5 Wachs
	,,	Stearinsäure	26	33	23,1	200	32,6	Nach 4 Stunden die obere Lage mit kristallinischer Abscheidung	1,4562	·

Die Anwesenheit von Talg ist am zuverlässigsten durch die Phytosterinazetatprobe nachzuweisen.

Verwendung. Kakaobutter wird vielfach zur Herstellung geringerer Schokoladenarten, in der Pharmazie, Parfümindustrie und auch zur Herstellung medizinischer Seifen verwendet.

#### Kokumbutter

Beurre de Cocum. — Kokum Butter, Goa Butter. — Sego di Kokum

Kokumbutter ist in den Samen der indischen Mangostane oder Brindonie Garcinia indica Chois., Garcinia purpurea Roxb., Mangostana indica Linn., einer in Ostindien heimischen Guttifere, enthalten. Zur Gewinnung des Fettes werden die einige Tage der Sonne zum Nachreifen ausgesetzten, dann zerkleinerten Samen mit Wasser ausgekocht, nach dem Erkalten gesammelt, umgeschmolzen, in eiförmige oder längliche Kuchen geformt. Die Samen liefern etwa 20—25 % eines weißen oder hellgraugelben, bei gewöhnlicher Temperatur festen, zerreibbaren Fettes von schwachem, nicht unangenehmem Geruch und mildem, öligem Geschmacke. Bei längerem Aufbewahren wird das Fett ranzig und nimmt eine braune Farbe an.

Physikalische und chemische Konstanten der Kokumbutter

	zifisches ewicht	Er- Starrungs- punkt	Schmelz- Opunkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- MeißlscheZahl	Refraktion im Zeiß-Butter- refraktometer bei 40°C		echungs- ponent	A utor
40 15 98 15	0,8952 0,8574	bis	41-42	191,3	33,1	95,59	1,54		25	1,4628	Heise
$\frac{1.00}{100}$	0,8889		42	186,8	34,21	94,59	0,11	46	40	1,4565	Crossley u. Le Sueur
		35,3									Redwood
		40-41				_					Schädler
		40					-				Hartwich
_	-	27,5	42,5 bis $45,0$								Flückinger u. Hanbury

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren der Kokumbutter

Erstarrungspunkt <sup>0</sup> C	Schmelzpunkt ° C	Mittleres Molekulargewicht	Autor
59,4	60—61	282	Heise

Der Gehalt der Kokumbutter an freien, auf Ölsäure berechneten Fettsäuren betrug in einer von Heise untersuchten Probe 10,5 % und nach Crossley und Le Sueur 3,56 %. Die Fettsäuren der Kokumbutter enthalten Ölsäure, Stearinsäure und Myristinsäure. Nach Heise besteht die Kokumbutter hauptsächlich aus Oleodistearin.

Die Kokumbutter wird in der Medizin, sowie zur Seifenfabrikation verwendet, hauptsächlich aber dient sie zur Verfälschung der Butter.

## Mkanifett

Suif di Mkany. — Mkány fat. — Sego di Mkany

Die Samen der ostafrikanischen Guttifera, Stearodendron Stuhlmanni Engl. gibt etwa 67% eines gelblichweißen, harten, schwach aromatisch schmeckenden Fettes.

(Physikalische und chemische Konstanten des Mkanifettes und dessen Fettsäuren s. Seite 298.)

Das Mkanifett enthält nach Heise 11,66 %, nach Henriques und Künne in zwei Proben 5,8 resp. 10,35 % freie auf Ölsäure berechnete Fettsäuren. Es besteht nach Heise hauptsächlich aus Oleodistearin; Palmitinsäure ist nicht vorhanden.

The state of the s

# Physikalische und chemische Konstanten des Mkanifettes

Spezifisches Gewicht	Erstarrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Autor
15 0,9298 100 0,8606	36	42	186,6 bis 191,7	38,7—41,0			Henriques u. Künne
$\begin{array}{c c} 40 & 0,8926 \\ \hline 98 & 0,85606 \end{array}$	30,4-38,0	40-41	190,45	41,9	95,65	1,21	Heise

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Mkanifettes

Erstarrungspunkt  ° C	Schmelzpunkt ° C	Jodzahl	Autor		
61,4—61,6	61,5	42,1	Henriques u. Künne		
57,5	59		Heise		

### Hydnokarpusöl

Vorkommen. In den Samen von Hydnocarpus Wightiana, die in Ostindien, China und Malakka heimisch sind. Die Samen von Hydnocarpus Wightiana liefern beim Pressen  $32,4^{\circ}/_{\circ}$ , beim Extrahieren mit Äther  $41,2^{\circ}/_{\circ}$  Fett.

Eigenschaften. Das Hydnokarpusöl ist dem Chaulmugraöl aus Taraktogenos Kurzii sehr ähnlich, auch in bezug auf Zusammensetzung. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und hat einen intensiven, eigentümlichen Geruch und gelbbraune Farbe.

# Physikalische und chemische Konstanten des Hydnokarpusöles

Spezifisches Gewicht bei 25°C	Schmelz- punkt °C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Drehungs- vermögen (in Chloroform)	Autor
0,958	22—23	207	103,1	$[\alpha]_{D} = +57,5$	Power u. Barroweliff 1)

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Hydnokarpusöles

Schmelzpunkt ° C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Drehungsvermögen (in Chloroform)	Autor
41—44	214	106,3	$[a]_{D} = +60,40$	Power u. Barrowcliff

<sup>1)</sup> Power und Barrowcliff, Journ. Chem. Soc. London, 87, 884 (1905).

Zusammensetzung. Die Fettsäuren des Hydnokarpusöles bestehen aus geringen Mengen Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Laurinsäure und vorwiegend aus Chaulmugrasäure,  $C_{18}H_{32}O_2$ , ferner aus einer Säure  $C_{15}H_{27} \cdot \text{COOH}$ , der von Power und Barrowcliff der Name Hydnokarpussäure beigelegt wird. Die aus Alkohol kristallisierenden Blättchen der Säure schmelzen bei 60°C und zeigen ein Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D = +68°$ .

Verwendung. Das Fett wird in der Medizin als Wurmmittel henutzt.

#### Lukraboöl

Huile de Lukrabo. — Lukrabo oil. — Olio di lukrabo

Vorkommen. Das Öl findet sich in den Samen von Hydnocarpus anthelminticus, eines in Siam heimischen Baumes. Die Samen liefern beim Pressen 16.3%, beim Extrahieren 17.6% Fett.

Eigenschaften. Das Fett ist farblos, bei gewöhnlicher Temperatur von fester Konsistenz und hat einen eigentümlichen Geruch.

Physikalische und chemische Konstanten des Lukraboöles

	Spezifisches Gewicht bei 25°C	Schmelz- O punkt	$\begin{array}{c} Verseifungs-\\ zahl \end{array}$	Jodzahl	Drehungs- vermögen (in Chloroform)	Autor
Gepreßtes Öl	0,953	24—25	212	86,4	$\begin{bmatrix} a]_{D} = +42.5 \\ [a]_{D} = +51.0^{\circ} \end{bmatrix}$	Power u.
Extrahiertes Öl	0,992	23—24	208	82,5		Barrowcliff

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Lukraboöles

Schmelzpunkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Drehungs- vermögen (in Chloroform)	Autor
42—43	202,5	87,8	$[\alpha]_{D} = +53.6$	Power u. Barrowcliff

Zusammensetzung. Im Lukraboöl wurden Chaulmugrasäure, Hydrokarpussäure und Palmitinsäure nachgewiesen.

### Gambogebutter

Suif de Gamboge. — Gamboge butter

Dieses Fett kommt in den Samen von Garcinia pictoria Rosb., einer in Indien heimischen Guttifere, vor. Die Samen enthalten 29,25% Fett. Das Fett dient zu Speise- und Brennzwecken.

#### Dikafett

Dikabutter. — Huile de Dika, Beurre de Dika. — Dika oil, Oba oil, Wild Mango oil. — Sego di Dika

Vorkommen. In den Samenkernen von Irvingia gabonensis == Irwingia Batterie Hock = Mangifera gabonensis Aubry Le Comte, dem an der Westküste heimischen Ibabaume, Obabaume, afrikanischen Mangobaume, von den Eingeborenen "Wild Mango" genannt. Die Samenkerne liefern 60—65% Fett.

Darstellung. Das Fett wird von den Eingeborenen durch Auskochen der Kerne mit Wasser und Abschöpfen des sich an der Oberfläche ansammelnden Fettes gewonnen; die Rückstände werden hierauf ausgepreßt.

Eigenschaften. Das frische Dikafett hat einen süßlichen, angenehmen Geschmack und einen milden, an Kakao erinnernden Geruch, der beim Erwärmen intensiver wird, weiße Farbe, die beim Aufbewahren in gelb übergeht, wobei das Fett ranzig wird.

Physikalische und chemische Konstanten des Dikasettes

Spezifisches Gewicht bei	Er- S starrungt-	o Schmelz- O punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Wollnyzahl	Refraktion im Butter- refraktometer bei 40° C	Brechungs- exponent bei 50°C	Autor
-0,820(	2) —	30-32	_			_		Schädler
15 0,9100		30				63	_	Marpmann
40 0,9140	27,2 bis	38,9	244,5	$^{5,2}$	$0,\!42$			Lewkowitsch
	29,4	1	1					
50 0,9125	39,9	41,3	241,2	4,3			1,4505	Grimme <sup>1</sup> )
	34,8	41,6	173(?)					Heckel
		30-31	_				-	Hamel-Roos
	<del></del>	29,0		30,9 bis			_	Dietrich
İ	į	!		31,3				

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Dikafettes

Schmelz- punkt ° C	Erstarrungs- punkt °C	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl	Neutrali- sations- zahl	Brechungs- exponent bei 50° C	Autor
40,8	38,1 34,8	218,3 214	14,5	254,8	1,4357	Grimme Lewkowitsch

<sup>1)</sup> Grimme, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 17, 236 (1910).

Zusammensetzung. Das frische Fett enthält nach Lewkowitsch') nur etwa 3,35 % freier, auf Ölsäure berechneter Fettsäuren. Dagegen zeigten ältere Fettproben nach Dietrich<sup>2</sup>) Säurezahlen 17,3, entsprechend 8,7% freie Ölsäure und 19,6 = 9,9% freie Fettsäuren.

Nach der Angabe von Oudemans<sup>3</sup>) besteht das Dikafett aus Laurin und Myristin und enthält kein Olein, was auch von Heckel bestätigt wurde. Dies steht jedoch nicht im Einklang mit der von Dietrich in einer Probe gefundenen Jodzahl 30,9-31,3, die einem Oleingehalt von etwa 34% entspricht.

Verwendung. Das Dikafett ist sehr leicht verseifbar, wird sowohl zur Seifensabrikation als auch Kerzensabrikation benutzt; ferner dient es als Ersatzmittel für Kakaobutter bei der Herstellung der Marineseifen, da es reich an niedrigmolekularen Fettsäuren ist. deren Alkaliseifen durch die Salze des Meerwassers nicht aussalzbar sind.

#### Taririfett

Vorkommen. In den Samen von Picraminia Sow oder Tariri Aublet == Picraminia Carpintera Pollack und Picraminia Cambrita Engl., einer in Guatemala heimischen Simarubacee. Der Fettgehalt der Samen beträgt  $67-75,98^{\circ}/_{0}$ .

Eigenschaften. Das Taririfett ist weiß und von fester Konsistenz; es löst sich in siedendem Äther und kristallisiert darans in prächtigen, perlmutterglänzenden Kristallen, wodurch es sich von anderen Fetten unterscheidet.

Physikalische und chemische Konstanten des Taririfettes

Schmelzpunkt	Süurezahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Brechungsexponent bei 50°C	Autor
50—52	3,6	156,2	63,9	1,4624	Grimme 4)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Taririfettes

Schmelz- punkt ° C	Neutrali- sationszahl	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl	Brechungs- exponent bei 70°	Autor
56-57	192,0	292,5	87,0	1,4538	Grimme

<sup>1)</sup> Lewkowitsch, The Analyst. 30, 394 (1905).
2) Dietrich, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 13, 13 (1906).

<sup>3)</sup> Oudemans, Journ. f. prakt. Chem. 81, 356 (1860). 4) Grimme, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 17, 158 (1910).

Zusammensetzung. Bei der Verseifung des Taririfettes mit Alkalien entstehen 95—96,3% Fettsäuren, darunter die von Arnaud isolierte, bei 90% schmelzende Taririnsäure  $C_{17}H_{31}$  COOH, und eine einem Triglyzerid entsprechende Menge Glyzerin. Die Menge der unverseifbaren Bestandteile beträgt 1,74%.

#### Affendornfett.

Vorkommen. Dieses Fett stammt aus den Samenkernen von Bactris Plumeriana Mart., einer in Surinam heimischen Palme, die unter dem Namen Keeskeemakka (Affendorn) bekannt ist. Die Samenkerne enthalten  $34.8\,$ % Fett.

Zusammensetzung. Das Affendornfett besteht aus 13,6 % Triolein und 86,4% Trilaurin. Sein Schmelzpunkt liegt bei 32 C.

## Gewürzbuschöl, Fieberbuschöl

Feverbush seed oil. - Spice bush seed oil

Vorkommen. In den Samen des Gewürzholzes, auch Gewürzbusch oder Fieberbusch genannt, Lindera benzoin = Benzoin odoriferum = Laurus Benzoin, einer in den Vereinigten Staaten sehr verbreiteten Pflanze. Der Fettgehalt der Samen beträgt zirka 45,6%.

Darstellung. Die Samen werden zuerst einer Pressung unterworfen und die Rückstände hierauf extrahiert.

Eigenschaften. Das Fett ist von gelber Farbe und von fester, kristallinischer Konsistenz. Es löst sich leicht in Alkohol, Benzin und Azeton, schwerer in Methylalkohol.

# Physikalische und chemische Konstanten des Gewürzbuschöles

Schmelzpunkt ° C	Verseifungszahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Autor
26	284,4	1,3	Caspari 1)

Zusammensetzung. Das Gewürzbuschöl besteht nach den Angaben von Caspari aus den Glyzeriden der Laurinsäure, Caprinsäure und Ölsäure, wobei erstere vorherrschen.

## Cay-Cay-Fett

Cochinchinawachs, Irvingia-Butter. — Cay-Cay-Fat

Vorkommen. Das im Handel unter dem Namen Cay-Cay-Wachs bekannte Fett stammt aus den Samen von Irvingia Oliveri Pierre und Irvingia malayana Oliv oder Hirvingia Harmadiana, dem auf

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Caspari, Amer. Chem. Journ. 27, 291 (1902). — Chem. Rev. d. Fett. u. Harz-Ind. 9, 211 (1902).

Malakka und Cochinchina heimischen indochinesischen Wachs- oder Kerzenbaume. Der Fettgehalt der Samen beträgt  $10,6\,^{\circ}/_{\circ}$ , der der Kerne  $52-56,7\,^{\circ}/_{\circ}$ .

Darstellung. Zur Gewinnung des Fettes werden die Kerne von den Eingeborenen zu einem Brei zerrieben, dann erhitzt und ausgepreßt.

Eigenschaften. Das Cochinchinwachs hat eine grünlichgelbe Farbe, die beim Aussetzen an der Luft in weiß übergeht. Es löst sich leicht in kaltem Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Physikalische und chemische Konstanten des Cay-Cay-Fettes

	Spezifisches Gewicht bei 40 ° C 40 ° C	I - M	Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Autor
Extrahiertes Fett .	0,9133	31	39,7	235,3	6,7—6,8	0,62	Bontoux 1)
Originalfett (Säurezahl 23,5)	0,9128	31,2	38,2	236,3	4,1-4,2	0,75	"
Originalfett (Säurezahl 34,9)	0,9130	31,8	38,2	237,4	4,9—5,1	0,70	77

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Cay-Cay-Fettes

·	Erstarrungs- punkt	Schmelz- punkt °C	Ver- seifungs- zahl	Mittleres Molekular- gewicht	Autor
Extrahiertes Fett .	36	38,8	250,2	224	Bontoux
Originalfett Säurezahl 34,9)	36,4	39,0	253,0	222	77

Zusammensetzung. Bontoux fand in zwei von ihm untersuchten Originalfetten die Säurezahlen 23,5 resp. 34,9.

Nach Wignoli bestehen die Fettsäuren des Cay-Cay-Fettes aus 70 % gesättigter Fettsäuren und 30 % Ölsäure. Nach den Untersuchungen von Bontoux besteht das Öl aus 5 % Olein, 30—35 % Laurin und 60—65 % Myristin.

Verwendung. Die besten Qualitäten des Cay-Cay-Fettes dienen zu Speisezwecken als Butterersatz; die gewöhnlichen Sorten werden zur Kerzen- und Seifenfabrikation verwendet.

<sup>1)</sup> Bontoux, Bull. de Soc. pharmacol. 1910, 78.

## Ukuhubafett, Urukubafett, Bikuhybafett

Graisse d'Ucuhuba. — Becuiba tallow, Ucuhuba fat. — Sego di Ucuhuba

Vorkommen. In den Nüssen des Becuibabaumes Myristica bicuhyba Humb. = Myristica officinalis = Virola bicuhyba Humb., einer aus Brasilien stammenden Myristicacee. Der Fettgehalt der Gesamtfrucht beträgt 59,6% Fett, der Samenschale 2,6% Fett und der Samenkerne 70%.

Eigenschaften. Das Fett hat eine hellgelbe Farbe, aromatischen, kakaoähnlichen Geruch und gewürzigen, talgartigen Geschmack. Beim Liegen überzieht es sich an der Oberfläche mit einer weißen kristallinischen Schicht.

Physikalische und chemische Konstanten des Ukuhubafettes

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt • C	Schmelz- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Refraktion im Butter- refraktometer bei 40°C	Autor
0,9120		43				54	Marpmann
-	32-32,5	42,5—43 39		9,5	93,4	_	Nördlinger Valenta

### Die Fettsäuren des Ukuhubafettes

Schmelzpunkt  C	Autor
42,5—43,0	Nördlinger
46	Valenta

Zusammensetzung. Der Gehalt an freien Fettsäuren betrug nach Nördlinger¹) in einer Probe 8,8 % auf Ölsäure berechnet.

Das Ukuhubafett besteht nach Valenta²) aus 10,5 % Olein, Myristin, einem ätherischen, mit Wasserdämpfen flüchtigen. Öle, einer harzartigen, nach Perubalsam riechenden Substanz und einer wachsartigen Verbindung. Die harzartige Substanz löst sich in Äther, heißem Alkohol, Petroleumäther und Cloroform.

Das Ukuhubafett löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit prachtvoll roter Farbe.

Verwendung. Das Fett wird zur Seifen- und Stearinfabrikation benutzt.

Nördlinger, Chem. Ber. 18, 2617 (1897).
 Valenta, Zeitschr. f. angew. Chem. 2, 1 (1889).

#### Niamfett

Beurre de Niam, Beurre de méné. - Méné öl. - Grasso di Niam

Vorkommen. In den Samen von Lophira alata Banks, einer in Senegambien, Sierra Leone und dem ägyptischen Sudan heimischen Ochnacee. Der Fettgehalt der Samen beträgt etwa 40%.

Eigenschaften. Das auf primitive Weise gewonnene Niamfett ist von weicher, butterartiger Konsistenz und bitterem, harzigem Geschmack.

Physikalische und chemische Konstanten des Niamfettes

Spezifisches Gewicht bei $\frac{40^{\circ} \text{ C}}{40^{\circ} \text{ C}}$	Schmelz- punkt ° C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Autor
0,9063-0,9105	24	283,7	64,778,72	Lewkowitsch1)

Physikalische Konstanten der Fettsäuren des Niamfettes

Erstarrungspunkt • C	Mittleres Molekulargewicht	Autor
42,5	283,7	Lewkowitsch

Zusammensetzung. Ein Originalfett enthielt 2,9% freie, als Ölsäure berechnete Fettsäure; ein von Lewkowitsch durch Extraktion der Kerne erhaltenes Fett zeigte 9,33% freie Fettsäure. Die Menge der unverseifbaren Bestandteile betrug 1,38% und 1,49%.

Verwendung. Das Niamet wird von den Eingeborenen zu Speisezwecken und als Haaröl benutzt.

#### Muritifett

Huile de Muriti. — Muriti fat. — Burro di muriti

Vorkommen. Das Fett stammt aus den Früchten der Muriti-Wein- oder Moritzpalme, Mauritia vinifera = Acrocomia vinifera Oest, einer im Gebiete des Amazonenstromes heimischen, auch "Coyol" genannten Palmenart. Die Fruchtkerne enthalten 48,66% Fett.

Darstellung. Durch Pressen der Früchte oder Kerne, oder durch Extraktion mit Äther.

Eigenschaften. Dieses Fett ist hellgelb, von angenehm mildem Geruch und Geschmack; es ist dem Kokosnußfett sehr ähnlich. Bei Zimmertemperatur scheidet es beim Stehen federförmige Kristalle aus und erstarrt bei längerem Stehen vollständig.

<sup>1)</sup> Lewkowitsch, Chem. Rev. d. Fett- und Harz-Ind. 15, 53 (1908).
Glikin, Fette und Lipoide. Bd. II.

# Physikalische und chemische Konstanten des Muritifettes

Spezifisches Gewicht	Erstarrungs- punkt	Schmelz- punkt	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Autor
0,9136	17	25	246,2	25,2	56	G. Fendler¹)

Der Schmelzpunkt der Fettsäuren ist 54,5°C.

Zusammensetzung. Bei einer aus südamerikanischer Frucht stammenden Probe fand Fendler die Säurezahl 1,69. Der Schmelzpunkt der Fettsäuren deutet darauf hin, daß die Fettsäuren wahrscheinlich aus Myristinsäure bestehen. In seiner Zusammensetzung ist das Muritifett dem Kokosnußöl ähnlich.

### Mokayaöl

Mokajabutter, Makasubaöl. — Huile de Mocaya. — Mocayaöl. — Burro di Mocaya

Vorkommen. In den Samen der Mokayapalme, Makasubapalme, "Kaumaka" Acrocomia selerocarpa Mart. = Cocos sclerocarpa = Cocos aculeata Jacqu. = Bactris minor Gaertn., einer in Westindien und Südamerika heimischen Palme. Der Fettgehalt der Samenkerne beträgt 60-70% Fett; Sack fand dagegen in einer von ihm untersuchten Samenprobe 24,8% Fett und im Fruchtfleisch nur 0,4%.

Eigenschaften. Das Öl ist von weißer Farbe, butterartiger Konsistenz und angenehmem, dem Kokosnußfett äußerst ähnlichem Geruch und süßlichem Geschmack.

# Physikalische und chemische Konstanten des Mokayaöles

Erstarrungs- punkt °C	Schmelz- punkt °C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Autor
22 —	24—29 32,5	240,6 —	24,63 —	7,0	De Negri u. Fabris <sup>2</sup> ) J. Sack <sup>3</sup> )

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Mokayaöles

Erstarrungspunkt  OC	Schmelzpunkt ° C	Verseifungszahl	Autor		
20-22	23—25	254	De Negri u. Fabris		

<sup>1)</sup> G. Fendler, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 6, 1025 (1903).

De Negri und Fabris, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 12 (1897). 5) J. Sack, Inspectie van den Landbouw in West-Indie. 1906, Bülletin Nr. 5.

Zusammensetzung. Nach der Angabe von Sack besteht das Mokayaöl aus  $17.5\,^{\circ}/_{\circ}$  Triolein und  $82.5\,^{\circ}/_{\circ}$  Trilaurin.

Verwendung. Es wird zu Speisezwecken und zur Seifenfabrikation benutzt.

## Öl von Cocos acrocomoides

Die Nußkerne dieser Palme enthalten ein hellgelbes und klares Öl. Eine von Niederstadt¹) untersuchte Probe zeigte die hohe Säurezahl 131. Die in dieser Probe gefundene, sehr hohe Verseifungszahl hängt wahrscheinlich von der starken Ranzidität des Öles ab.

Chemische Konstanten des Öles von Cocos acrocomoides

Verseifungszahl	Jodzahl	Autor
290,85—294,7	4,9	Niederstadt

### Kohuneöl

Huile de Cohune. - Cohune oil

Vorkommen. In den Kernen der Cohunepalme, Attalea cohune Mart., die in Zentralamerika und Britisch-Honduras heimisch ist. Die Kerne gleichen in ihrem Aussehen den Kokosnüssen, sind aber nur so groß wie die Muskatnüsse. Die Kerne enthalten etwa 40 % Öl.

Darstellung. Die Kerne werden zerkleinert, mit Wasser ausgekocht, wobei sich das Öl an der Oberfläche ansammelt, das man dann abschöpft.

Eigenschaften. Das Kohuneöl stellt ein gelbes Fett von fester Konsistenz, das an Palmkernöl und Kokosnußöl erinnert, dar.

Physikalische und chemische Konstanten des Kohuneöles

Erstarrungspunkt <sup>.</sup>	Schmelzpunkt ° C	Jodzahl	Verseifungszahl
15—16	18—20	12,9—13,6	219,4—220,5

Die Fettsäuren schmelzen bei 27-30° C. Verwendung. Das Kohuneöl wird als Brennöl benutzt.

## Maripafett

Huile de Maripa. — Maripa fat. — Sego di Maripa

Vorkommen. Das Maripafett kommt in den Kernen von Attalea maripa Aubl., einer zu den Palmen gehörenden, aus Westindien stammenden Pflanze vor. Das Handelsfett wird gewöhnlich auch von

<sup>1)</sup> Niederstadt, Ber. deutsch. pharm. Ges. 12, 144 (1902).

einer oder zwei anderen Arten gewonnen, nämlich Attalea excelsa Mart. = Maximiliana maripa Drude und Attalea spectabilis.

Darstellung. Die Gewinnung des Fettes geschieht durch Auspressen oder durch Kochen mit Wasser, wobei sich das Fett an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt und auf solche Weise abgeschöpft werden kann.

Eigenschaften. Das durch Pressen gewonnene Fett ist farblos bis hellgelb, von einem milden Geschmack und nicht unangenehmem Geruch.

Physikalische und chemische Konstanten des Maripafettes

•	ifisches ewicht	Er- starrungs- punkt °C	Schmelz- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Autor
$\frac{100}{15,5}$	0,8686		23	259,5	9,49			Bassiére 1)
30	0,8692	23	24,5	256,6	3,6 (Wijs)			Grimme
		24—25	26,5 bis 27		17,4	88,88	4,45	van d. Driessen- Marrecuw 2)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Maripafettes

	ezifisches Jewicht	Erstarrungs- punkt	Schmelz- punkt	Jodzahl	Autor	
$\frac{100}{15,5}$	0,9136	, 25	27,5—28,5	12,2	van der Driessen- Marrecuw	
		36,5	38,5	8,8 (Wijs)	Grimme 3)	

Verwendung. Es dient in Westindien und Französisch-Guyana zu Speisezwecken und wird auch in der Pharmazie verwendet.

#### Palmkernöl

Kernöl. — Huile de Palmiste. — Palm nut oil. Palm kernel oil. — Sego di noce di palma

Vorkommen. Dieses Öl stammt aus den Samenkernen der Ölpalme Elaeis guinensis Jacqu. und Elaeis melanococca Gärtn. Die Palmkerne betragen, je nach Varietät, von der Schale befreit, 9—25% vom Gewicht der ganzen Frucht und enthalten nach Nördlinger!) im Durchschnitt 43—55% Fett, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

<sup>1)</sup> Bassière, Journ. Soc. Chim. Ind. 22, 1137 (1903).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) van d. Driessen-Marrecuw, Niederl. Tijdschr. v. Pharm. 12, 245 (1899). <sup>8</sup>) Grimme, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 17, 234 (1910).

<sup>&#</sup>x27;) Nördlinger, Zeitschr. f. angew. Chem. 8, 19 (1895).

Herkunft	Fettgehalt	Herkunft	Fettgehalt
Siera Leone	48,6	Togo-Distrikt, Französ	49,3
Insel Sherbore	46,7 49,4	Lagos	50,4 49,8
Grand Bassa	50,2 50,8	Niger	50,5 52,5
Apollonia	47,2	Calabar	50,9
Dixcove	48,2 50,2	Bonny	51,0 52,3
Winnebah	46,1 48,4	Kamerun	49,0 47,4
Togo-Distrikt, Deutsch .	,	Loanda	, ,

Die von Fendler<sup>1</sup>) untersuchten, aus Togo stammenden Varietäten der Ölpalme gaben in ihren Kernen folgenden Fettgehalt.

									 Fettgehalt	Wassergehalt
De									43,7	8,2
De-de bakui									49,1	6,5
Se-de									49,2	5,9
Afa-de									45,5	6,5
Kleinfrüchtige	Li	isor	nbe						49,2	
Großfrüchtige	Li	son	abe,	, !	reif				48,9	
Großfrüchtige	Li	son	ıbe,	, 1	unre	if			49,2	

Darstellung. An Ort und Stelle geschieht die Gewinnung des Palmkernöles in der Weise, daß die vom Fruchtfleische befreiten Kerne in irdene Krüge gebracht in die Erde versenkt werden und darüber ein Feuer angezündet, wodurch ein Teil des in den Kernen enthaltenen Fettes herausschmilzt. Das so gewonnene Palmkernöl hat einen unangenehmen brenzlichen Geruch.

Die Darstellung des Palmkernöles wird erst in Europa in den Fabriken nach vervollkommneten Verfahren ausgeführt. Die harte, hölzige Steinschale wird von den Negern zerschlagen und es kommen nur die Kerne nach Europa, wo sie in den Fabriken von großen Verunreinigungen durch Sieben befreit und zwischen Walzen zerkleinert werden. Die zerkleinerte Masse wird entweder in hydraulischen Pressen ausgepreßt oder mit Lösungsmitteln extrahiert.

Eigenschaften. Das extrahierte Palmkernöl hat eine weiße Farbe, das gepreßte eine gelbliche oder graue. Das Palmkernöl ist von

<sup>1)</sup> Fendler, Ber. deutsch. pharm. Gesell. 13, 115 (1903).

butterartiger, grieslichkörniger Konsistenz, hat im frischen Zustande einen milden, augenehmen Geruch und nußartigen Geschmack, wird leicht ranzig und nimmt einen etwas stechenden Geruch an. Die Handelspalmkernöle zeigen erhebliche Menge freier Fettsäuren und infolgedessen einen unangenehmen, kratzenden Geschmack.

(Physikal. und chemische Konstanten des Palmkernöles s. Seite 311.) Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Palmkernöles

Erstarrungs- punkt	Schmelz- punkt	Ver- seifungs- zahl	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl	Brechungs- exponent	Autor
24,6			221			Pastrovich
20-20,5		251,7	222,8		. —	)
(Titer)						Lewkowitsch
22,5—24,5	•					Lewkowiesch
23,5—24,5		; —				
24,6-25,5						,
	25,0-28,5	258-265	211	13,4-13,6	_	Valenta
	20,7	264		12	1,4310	Thörner
		_	211			Marpmann
-	1			12,07		Morawski u. Demski

Zusammensetzung. Das Palmkernöl enthält im frischen Zustande keine freien Fettsäuren. Das Öl wird sehr leicht ranzig, und der Fettsäuregehalt kann nach Valenta in allen Ölen bis zu 50 % steigen. Der in verschiedenen Handelsproben gefundene Säuregehalt ist in nachstehender Tabelle wiedergegeben:

		Zahl der Proben	Freie Fettsäuren auf Ölsäure berechnet %/0	Mittel	Autor
Gepreßtes Öl .		2	13,26—13,39	13,33	Salkowski
23 73 •		27	3,30—17,65	6,95	Nördlinger
Extrahiertes Öl		10	4,17—11,42	8,49	29
Gepreßtes Öl .		2	9,80—11,16	10,70	Emmerling
Extrahiertes Öl		5	6,38-8,69		,,
n n		1	9,5		Pastrovich
n n	•	4	3,19-4,13	_	Fendler

Wie groß die Zunahme des Säuregehaltes des Palmöles beim Aufbewahren ist, geht aus den Versuchen von Emmerling<sup>1</sup>) hervor, der

<sup>1)</sup> Emmerling, Landw. Versuchsstationen 1898, 51.

	Autor	Schädler	Marpmann	Allen	Thörner	Lewkowitsch	#	£	Ŀ	Valenta	Lewkowitsch	Ulzer	Pastrovich	Beckurts u. Seiler	Emmerling	Morawski u. Demski
nöles	Bre- chungs- ex- ponent bei 60°C	I	ı	l	1,4431	I										1
almker	Refraktion im Zeiß- Butter- refrakto- meter bei 40°C	ŀ	36		1			1			1			36,5		
nten des I	Reichert- Meißlsche Zahl		1	1		5,85	6,34	6,22	6,82		5,0	5,6	4,9	1	5,41-5,96	
Konsta	Hehner- zahl			1				1			91,1	1	1		1	1
hemische	Jodzahl	1	1		13 - 14	14,9	16,8	15,6	15,4	10,3—17,5		14,2	15,7	12,3	15,4-16,8	13,4-13,6
Physikalische und chemische Konstanten des Palmkernöles	Verseifungszahl	1		l	246 - 250	248,8	249,4	250,0	246,3	247,6	242,4—244,1	249	241,4	1	247,9	1
Physika	Schmelz- punkt	25—26	56	1	25—26	30,0	28,5	29,0	28,0	23 - 28	1				1	
	Er- starrungs- punkt		1		1	23,0	24,0	23,0	24,0		1				1	
٠	Spezifisches Gewicht	0,952	0,955	0,9119	0,867		1	1	1		1	1	I			
	Spez Ge	15	15	40 15,5 90	100	1	I				1			-		1

die freien Fettsäuren in zwei Jahre aufbewahrten Ölproben bestimmt und folgende Werte gefunden hat:

	Freie Fettsäuren auf Ölsäure berech							
	Frisches Öl	Nach zwei Jahren						
1	7,39	9,25						
2	6,38	8,59						
3	7,54	8,74						
4	9,80	11,86						

Nach den Angaben von Oudemanns 1) besteht das Palmkernöl aus:

Triolein								26,6 %
Tristeari								
Tripalmi	tin }							$33,0^{\circ}/_{\circ}$
Trimyrist	tin J							,
Trilaurin	. )							
Trikaprin	1							10 10/
Trikapry	lin Ì	•	•	•	•	٠	•	$40,4^{0}/_{0}$
Trikaproi	in J							

Aus der Jodzahl ergibt sich jedoch ein viel niedrigerer Oleingehalt, wie ihn Lewkowitsch berechnet, zu 12—20 %, der gut mit dem Resultate der fraktionierten Destillation von Valenta²) übereinstimmt. Dieser untersuchte das aus Palmkernöl isolierte Fettsäuregemisch durch fraktionierte Destillation der Fettsäuren bei einem Druck von 100 bis 160 mm, wobei er 6 Fraktionen erhielt, die folgende Werte gaben:

Fraktion	Siedepunkt	Schmelz- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	~ Ausbeute	Gesättigte Fett- säuren	S Ölsäure	Bestandteile der Fraktion
	139—190			0	4	100	0	Kaprylsäure, Kaprinsäure
2	190-200	31,5	310	2,6	10	97,2	2,8	
	200—205			3,4	\           	96,3	3,7	
	205—225	·		7,8	) (	91,5	8,5	Laurinsäure, Kaprinsäure, Ölsäure
;	225—245			16,7	15	81,7	18,5	Laurinsäure, Myristinsäure, Ölsäure
6	245—270	35,0	219	47,3	5	54,6	45,8	Myristinsäure, Palmitin-
7	Rückstand	_	_		8	_		säure, Ölsäure —

Oudemanns, Journ. f. prakt. Chem. 11, 393 (1875).
 Valenta, Zeitschr. f. angew. Chem. 2, 334 (1889).

Den Hauptbestandteil des Palmkernöls bildet somit die Laurinsäure. Palmkernöl ist seiner chemischen Zusammensetzung nach dem Kokosnußöl sehr ähnlich, wie dieses hat es eine sehr hohe Verseifungszahl, erfordert starke kaustische Soda zur Verseifung und liefert eine harte, weiße Masse.

Verwendung. Sehr bedeutend ist die Verwendung des Palmkernöles zur Seifen- und Kerzenfabrikation, in Afrika dient es als Brennöl. Das frische Öl dient zur Herstellung von Pflanzenbutter.

## Advokatoöl, Perseafett, Alligatorbirnenöl, Aguakatafett

Huile d'Avocatier. — Alligator pear oil. — Avocado oil

Vorkommen. In den faustgroßen, birnenförmigen Früchten, den Advokatobirnen, Alligatorbirnen des Advokatenbaumes, Persea gratissima Gaert. = Laurus persea Linn, der in den meisten tropischen Ländern anzutreffen ist.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Das Fett hat eine schwach grünbraune Farbe und besteht aus etwa 30% Olein und 70% Laurostearin und Palmitin. Es zeigt große Ähnlichkeit mit dem Palmöl

Verwendung. Das Fett wird zu Speisezwecken und zur Seifenfabrikation benutzt, besonders in Amerika.

## Tangkallakfett

Beurre de Tangkallah. — Tangkallak fat

Vorkommen. Dieses Fett ist in den Früchten von Lepidadenia Wightiana Nees = Cyclodaphne sebifera Ph. (Chelodaphne Litsaea Bl.), des in Java und Hinterindien heimischen Tangkallakbaumes enthalten. Die Früchte liefern nach Sack 36,5%, nach Lemarié 40 bis 45%, es wurden auch 51% und mehr Fett gefunden.

Eigenschaften. Das Tangkallakfett stellt eine weiße, spröde Masse dar, die aus nadelförmigen Kristallbüscheln besteht, ohne besonderen Geruch und Geschmack. Die Konsistenz des Fettes ist nach den Angaben von Sack butterartig.

Das Fett ist in fast allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Es löst sich bei 20°C in gleichen Mengen Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Xylol, in 1½ Teilen Benzol, in 10 Teilen Aceton und 15 Teilen Alkohol. Mit sinkender Temperatur nimmt die Löslichkeit ab und beträgt bei 4°C nur noch ein Fünftel der oben angegebenen.

(Physikalische und chemische Konstanten des Tangkallakfettes s. Seite 314.)

Zusammensetzung. Die Säurezahl resp. der Gehalt an freien Fettsäuren betrug in einer von Schroeder untersuchten Probe 3,35 = 1,68% freier Ölsäure = 1,20% freier Laurinsäure. Das Fett besteht aus 14,0% Olein und 85% Laurostearin, nach dem Befunde von Sack

Physikalische	und	chemische	Konstanten	des	Tangkallakfettes
---------------	-----	-----------	------------	-----	------------------

Spezifisches Gewicht hei 41°C	Erstarrungs- punkt °C	Schmelz- punkt °C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Reichert- Meißelsche Zahl	Autor
0,8734	27	46,2	268,2	2,28	1,47	Schroeder <sup>1</sup> )
-		45,0			_	Lemarié
-		37,0	_	11,54	_	Sack <sup>2</sup> )

aus 13,4% Triolein und 86,6% Trilaurin. Die Untersuchungen von Schroeder haben folgende Zusammensetzung ergeben:

Trilaurin . . . . . . . . 95,96% Triolein . . . . . . . . . 2,60% Unverseifbare Bestandteile . 1,44%

Unter den unverseifbaren Bestandteilen wurde Phytosterin nachgewiesen. Schroeder fand in einer Probe 13,03% Glyzerin; dieser hohe Glyzeringehalt des Fettes wird durch das niedrige Molekulargewicht der Laurinsäure bedingt.

Verwendung. Das Tangkallakfett dient als Ausgangsmaterial zur Kerzen- und Seifenfabrikation. Die Früchte eines Baumes liefern im Jahre soviel Fett, als zur Fabrikation von 500 Kerzen nötig ist.

## Japantalg, Sumachwachs, Japanwachs

Cire du Japon. — Japan wax, Japan tallow. — Cera giapponesa

Vorkommen. In dem Fruchtsleische und in den Samen von Rhus succedanea Linn. = Rhus acuminata D. C. Wachssumach, japanischer Sumach, sowie von Rhus vernicifera D. C. = Rhus juglandisolia Don Firnissumach, japanischer Firnisbaum und Rhus sylvestris, die sämtlich in China und Japan heimisch sind, nur Rhus sylvestris gedeiht in den westlichen Provinzen Japans und soll in China nicht vorkommen. Die drei letztgenannten werden nur der Lackgewinnung halber angebaut, während die Gewinnung des Fettes nur nebensächlicher Natur ist. Die Früchte enthalten etwa 15—25% Fett, das Fruchtsleisch 40—65%.

Darstellung. Die Darstellung geschieht durch Pressen unter Anwendung von Wasserdampf und durch Extraktion der Früchte mit Schwefelkohlenstoff oder Äther.

Nach dem ältesten Verfahren werden die Früchte gestoßen, gekocht und gepreßt. Das neuere Verfahren besteht darin, daß man die Früchte entweder mit den Kernen oder ohne diese zwischen Mühlsteinen zerreibt und die pulverförmige Masse in großen Kesseln mit Wasser auskocht, wobei sich das Wachs ausscheidet, das abgeschöpft und zwecks Reinigung mehrmals umgeschmolzen wird. Nach einem anderen Verfahren werden

5) Sack, Pharm. Weekblad. 40, 4 (1903).

<sup>1)</sup> Schroeder, Arch. Pharm. 243, 628 (1905). — Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 13, 11 (1906).

die Früchte zuerst mit Dreschflegel geschlagen, 14 Tage getrocknet, schwach geröstet, zwischen Mühlsteinen zerrieben, dann in leinene Säcke gebracht, mit Wasserdampf behandelt und in Schraubenpressen ausgepreßt.

Um eine bessere Ausbeute an Talg zu erreichen, d. h. um den in den Preßrückständen zurückbleibenden Rest des Talges zu gewinnen, vermischen die Japaner dieselben mit 10% Perillaöl; die Konsistenz des so erhaltenen Talges ist selbstverständlich weicher.

Der nach einem dieser Verfahren gewonnene Talg stellt eine spröde grünliche Masse dar, die zwecks Raffinierung geschmolzen, in baumwollenen Säcken ausgepreßt und in kaltes Wasser gegossen wird, wobei sich dünne Wachstafeln bilden, die man dann durch Aussetzen an das Sonnenlicht bleicht. Je nach dem Grade des Bleichens erhält man aus Rohwachs Sekundawachs oder Primawachs.

Eigenschaften. Der Japantalg ist eine blaßgelbe, fettig anzufühlende, bröcklige Masse von wachsartigem Aussehen und ebensolcher Konsistenz und von muschligem, schwach glänzendem Bruch; zwischen den Fingern läßt er sich kneten; der Geruch und Geschmack ist etwas harzig, talgartig und ranzig. Beim Aufbewahren färbt sich der Japantalg dunkelgelb und bedeckt sich mit einem weißen Pulver, das unter dem Mikroskop gesehen, aus stäbchenförmigen und prismatischen Kristallen besteht; die Innenmasse des Talges besteht aus mikroskopischen, kleinen und größeren verschieden lichtbrechenden Körnehen.

Der Japantalg ist in Benzin und Petroleumäther leicht löslich; in kaltem Äther sehr wenig; aus der heißen Lösung scheiden sich beim Erkalten Flocken aus. In kaltem Alkohol ist er unlöslich, in kochendem dagegen sehr leicht, die Lösung erstarrt aber beim Erkalten zu einer weißen, körnig kristallinischen Masse.

(Physikal. und chemische Konstanten des Japantalges s. Seite 316.)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Japantalges

Spezifisches Gewicht bei 99°C 15°C	Erstarrungs- punkt	Schmelz- punkt	Mittleres Molekular- gewicht	Autor
0,8482	53,0—56,5	56—57	265,3	Allen
-	57			Ulzer
	58,8—59,4 (Titer)			Lewkowitsch
		59-62		Eberhardt
			257,6	Harris
	-		265,0	Marpmann
			262-263	Geitel u. van der Want

Physikalische und chemische Konstanten des Japantalges

									_
	_	ezifisches Jewicht	Erstarrungs-	Schmelz- punkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Refraktion im Zeiß- Butterrefraktometer bei 40°C	Autor
	(15	0,977 bis			1				Hager
Sehr alte Probe		0,978 0,963 bis 0,964	Ì				_		"
Gebleichter Talg		bis 0,980 1,0 bis 1,006	45,5 bis 46,0	53,5 bis					Schädler
 	15 60 15,5 98 15,5	0,984 bis 0,993 0,9018	53,0	56	214,0 bis 221,3				Allen
	100 15,5 15	0,873 0,978		51				47	Marpmann
	22	0,9692	48,5	52-53					Eberhardt
Gebleicht	12	0,9749			_				120011101010
	-	1,0032		53,0 bis 53,5	210,8	10,6	89,0	1-	Mathes, Heintz
	15	0,975	-		$220\mathrm{bis}$	7,8—8,8	-	_	K. Dietrich
	!	-	50,8	50,4bis			_	_	${f R}$ üdorf
		de contractor y ga	_	51,0 52,5 bis 54,5	_			_	Wimmel
	}		_	50—53	$218\mathrm{bis} \ 222$	9,1 bis 10,5	_	_	Ulzer
	!	!		52,6 bis 53,4		10,6 bis 11,3			Brennheimer u. Schiff
<u></u> :		*	!	-	222,4				Becke
-					222,0			_	Valenta
	;	i			221,6			_	Henriques
		- ;	-		$^{217,5}$	8,3—8,5	90,62		Geitel und
;		!	i de	1	237,5		90,66		van der Want
!		- !	-		220	4,2	_		v. Hübl
etterbaque annum 1		;	-	!		10,6 (Wijs)			Visser
		- 1	_	- 1		4,9-6,6	89,8		Lewkowitsch

Zusammensetzung. Der auf Ölsäure berechnete Gehalt des Japantalges an freien Fettsäuren ist nach den Bestimmungen verschiedener Autoren variierend. In der nachstehenden Tabelle sind die Werte zusammengestellt.

Freie Fettsäuren	Autor
9,13	Hübl
3,87	Nördlinger
8,96	Allen
9,03	72
12,72	77
6,9—10,2	Ulzer
9,40	Harris
10,9—16,4	Geitel u. van der Want

Japanwachs besteht hauptsächlich aus Palmitin und freier Palmitinsäure; ferner enthält es noch ein gemischtes Glyzerid der Japansäure, sowie auch lösliche Säuren, wie Engelhardt vermutet, Isobuttersäure. Allen fand 8,4% löslicher auf Kaprylsäure berechneter Fettsäuren. Geitel und van der Want geben 4,66 bis 5,96% lösliche Fettsäuren an. Der Gehalt an freier Palmitinsäure soll bis 13% betragen. Die ältere Annahme der Gegenwart von Stearinsäure und Arachinsäure im Japantalg konnte von Geitel und van der Want nicht bestätigt werden. Wie oben erwähnt, kommt die Japansäure als ein gemischtes Glyzerid mit Palmitinsäure von der nachstehenden Formel vor:

$$\begin{matrix} C_{20} \diagdown \begin{matrix} CO & \cdot & O \\ CO & \cdot & O \end{matrix} \\ C_{16} & H_{31} & O & \cdot & O \end{matrix} C_3 \\ H_5$$

Die Menge der unverseifbaren Bestandteile variiert zwischen 1,1 und 1,63%, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

Unverseifbare Bestandteile	Autor
1,14 1,10	Allen und Thomson Harris
1,48-1,63 $1,31$ $0.68$	Geitel u. van der Want Ulzer H. Mathes und Heintz

Mathes und Heintz haben die unverseifbaren Bestandteile des Japantalges näher untersucht und folgende Zusammensetzung gefunden:

- 1. 60% ungesättigte, sauerstoffhaltige flüssige Produkte.
- 2. Myricylalkohol C<sub>80</sub>H<sub>62</sub>O vom Schmelzpunkte 88°C.

- 3. Phytosterin mit einer Doppelbindung: Schmelzpunkt 139 ° C.
- 4. Cervlalkohol, Schmelzpunkt 79° C.
- 5. Ein gesättigter Alkohol ( $C_{19}H_{40}O$ ?), vom Schmelzpunkt 65 ° C.

Der Glyzeringehalt des Japantalges ist nach der Bestimmung von Allen (Permanganatmethode) zu hoch ausgefallen, nämlich 11,59—14,71 %.

Das Japanwachs enthielt 0.02 bis 0.08% Asche.

Kleinstück¹) hat bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes von mehreren Proben Japantalg bei verschiedenen Temperaturen die Beobachtung gemacht, daß der Japantalg bei 16 bis 18°C dieselbe Dichte hat wie Wasser; über 18°C ist er leichter, unter 16°C schwerer als Wasser. Umgeschmolzener und erkalteter Japantalg ist schwerer, nach längerem Liegen erreicht er wieder seine normale Dichte. Diese Erscheinung läßt sich dadurch erklären, daß der Ausdehnungskoeffizient des Japantalges weit höher ist, als der des Wassers, wie aus folgender Tabelle auch ersichtlich ist.

Spezifisches Gewicht des Japantalges, verglichen mit der Dichte des Wassers bei 40°C

Temperatur	Aufbewahrt	Frisch geschmolzen	Wasser		
4,0			1,00000		
6,5		1,00237	0,99995		
7,2	1,00737		0,99991		
17,0		0,99123	0,99884		
17,5	0,99846	-	0,99875		
23,0		0,98747	0,99762		
26,5	0,98615	0,98683	0,99674		

Japantalg wird oft mit Rinder- und Hammeltalg verfälscht, der an dem niedrigeren Schmelzpunkt und der hohen Jodzahl erkannt wird. Nach den Beobachtungen von Wimmel<sup>2</sup>) soll der Japantalg häufig mit 15—30% Wasser eingeknetet in den Handel kommen, während Lawall<sup>3</sup>) in einer Anzahl von Proben 20—25% Stärke fand. Diese wird durch Lösen der Probe in Chloroform nachgewiesen; bequemer läßt sich die Stärke nachweisen, wenn man eine Probe mit einer Jodlösung betupft.

Verwendung. Japantalg dient zur Kerzen- und Seifenfabrikation, ferner zur Herstellung von Wachszündhölzern und Glanzwichsen für Politurzwecke. In bedeutenden Mengen wird es zum Bohnern der Fußböden benutzt; auch wird es dem Bienenwachs bei der Kerzenfabrikation zugesetzt, weil dieses sich dann leichter gießen läßt.

<sup>1)</sup> Kleinstück, Chem. Ztg. 1890, 1303.

Wimmel, Zeitschr. d. österr. Apothekervereins 1876, 350.

Lawall, Journ. Soc. Chem. Ind. 1897, 247.

# Njawebutter, Adjabbutter, Njariöl

Beurre de Njave, Beurre de Djavé, Suif de Noumgou. — Njaveoil, Njavebutter. — Olio di Njave

Vorkommen. Das Fett kommt in den Früchten einer in Kamerun wachsenden Sapotacee, Mimusops Djave, Baillonella toxisperma.

Darstellung. Die Darstellung des Fettes geschieht in der Weise, daß man die Samen schwach röstet, von den Schalen dann befreit, mit Wasser auskocht und auspreßt. Durch das Auskochen wird die Zerstörung des in dem Samen enthaltenen Giftstoffs bewirkt; in manchen Gegenden werden die Kerne direkt gepreßt. Die giftige Wirkung der Samen wird auf die Anwesenheit eines Enzyms zurückgeführt. Die Samenkerne enthalten etwa 67 % Fett, nach Engler 56 % Wedemeyer hat mit Äther 50 % Fett gewonnen.

Physikalische und chemische Konstanten der Njawebutter

•	ifisches wicht	Erstarrungs- punkt	Ver- sei- fungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	a Manmenéprobe	Refraktion im Zeiß-Refraktometer	Brechungs- exponent	Autor
		31 Ausscheidung 19 Erstarren	185,3	56,1	96,1	1,2	55	52	1,4606	Wede- meyer <sup>1</sup> )
	0,9022	000001								moyer )
15	0,9160	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	182,45	56,0		0,7				J. Frend-
15	0,9167	klar )								lich²)
15	0,9172		188,6	57,2	94,2	0,8				Ficken-
										dey³)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren der Njawebutter

Schmelz- punkt ° C	Erstarrungs- punkt ° C	Säurezahl	Mittleres Molekular- gewicht	Antor
46,6	44,1	201,7	278,3	Wedemeyer
51,0	46,0	190,52	294,5	Freundlich
51,0	47,0	198,5	282,7	Fickendey

<sup>1)</sup> Wedemeyer, Chem. Rev. d. Fett- u. Harzind. 14, 35 (1907).

<sup>2)</sup> J. Frendlich, Chem. Rev. d. Fett- u. Harzind. 15, 78 (1908).

<sup>3)</sup> Fickendey, Chem. Rev. d. Fett- u. Harzind. 17, 78 (1910).

The state of the s

Eigenschaften. Dieses Fett nähert sich in seinen Eigenschaften der Sheabutter, die ebenfalls aus den Früchten einer Sapotacee gewonnen wird. Die Njawebutter ist von weicher, butterartiger Konsistenz, hellbrauner Farbe (im geschmolzenen Zustande dunkelbrauner), von mildem Geschmack und schwach ranzigem, an Sheabutter erinnerndem Geruche. Das geschmolzene Fett zeigt bei 31°C Ausscheidungen und erstarrt bei 19°C zu einer butterartigen Masse.

Zusammensetzung. Eine Fettprobe zeigte den Säuregehalt von 19,15% freier als Ölsäure berechneter Fettsäuren; die Menge der unverseifbaren Bestandteile betrug 3,66%.

Verwendung. Die Adjabbutter ist der Sheabutter sehr ähnlich. Wie diese dient sie zu Speisezwecken und findet in der Seifen- und Kerzenfabrikation Verwendung.

### Pitjungöl

Vorkommen. In den Samen einer im Malayischen Archipel heimischen Flacourtiacee, Pangium edule Reinw. Die Samen enthalten im frischen Zustande Blausäure.

Eigenschaften. Das Pitjungöl ist ein braunes, geruchloses Fett von salbenartiger Konsistenz. Das Fett ist frei von Blausäure. Es wird als Brennöl und zur Seifenfabrikation benutzt.

### Chironjiöl Huile de chirongi

Vorkommen. In den Samen von Buchanania latifolia. Die Samen liefern etwa 50 "/o Fett.

Eigenschaften. Das Chironjiöl ist orangegelb gefärbt und zeigt große Ähnlichkeit mit dem aus Bassia latifolia gewonnenen Fette.

Physikalische und chemische Konstanten des Chironjiöles

;	Spezifisches Gewicht bei 100°C 100°C	Schmelz-	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Refraktion bei 40° C	Brechungs- exponent	Autor
	0,8943	32	191,8 bis 195,4	54,73 bis 59,92	94,87 bis 95,8	0,33	48,8	1,4584	Crossley u. L. Sueur

Der Gehalt an freien Fettsäuren betrug in den von Crossley und Le Sueur untersuchten Proben 3,78 % und 10 % als Ölsäure berechnet. Verwendung. Chironjiöl dient in Indien als Speiseöl.

#### Ketianraöl

Vorkommen. In den Samen von Payena bankensis Burck. Eigenschaften. Das Ketiauraöl ist bei gewöhnlicher Temperatur ein grünlich-weißes Fett von fester Konsistenz.

### Balamtalg 1)

Vorkommen. In den Samen von Palaquium Pisang Borek, einer auf Sumatra wachsenden Sapotacee. Der Fettgehalt der Samen beträgt 50—54%. Der Balamtalg hat eine gelbe Farbe und einen bitteren Geschmack. Im Handel ist es unter dem Namen Siaktalg bekannt.

### Enkabangfett

Vorkommen. In den Samen einer in Hinterindien heimischen Dipterocarpacee Shorea Ghysbertiana. Die Nüsse enthalten 31,2 %, die lufttrocknen Kerne 46,7 % Fett.

Eigenschaften. Das Enkabangfett hat eine gelbgraue, in geschmolzenem Zustande goldgelbe Farbe, talgartigen Geruch und angenehmen Geschmack.

Physikalische und chemische Konstanten des Enkabangfettes

	Spezifisches Gewicht bei 100°C 15,5°C	Schmelz- O punkt	Erstarrungs- punkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Refraktion im Butterrefrakto- meter bei 40°C	Autor
Gepreßt Mit CS <sub>2</sub> extrahiert		35—43 33—37	$egin{cases}  ext{Fett bleibt} \  ext{über-} \  ext{schmolzen} \end{cases}$	190,2 190,8	30,9 30,0	45,0 46,1	Sachs <sup>2</sup> )

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Enkabangfettes

Schmelzpunkt ° C	Erstarrungspunkt	Jodzahl	Autor
55,5	53,5	31	Sachs

Sachs fand in einer Probe die Säurezahl 24,7, was einem Gehalte an freien, auf Ölsäure berechneten Fettsäuren 12,35 % entspricht. Der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren betrug 1,4 %.

### Virolafett

Suif de Virola. — Tallow of Virola. — Sego de Virola

Vorkommen. Dieses Fett ist in den Samen außer von Virola sebifera Aublet und Myristica sebifera Schwartz, dem Talgmuskatennußbaum — Jayamadon Quarachi der Kreolen auch in einer Reihe anderer

<sup>1)</sup> Lewkowitsch, Chem. Rev. d. Fett- u. Harzind. 13, 34 (1906).

<sup>2)</sup> Sachs, Chem. Rev. d. Fett- u. Harzind. 15, 33 (1908).

fetthaltiger Samen, wie z.B. von Virola Venezuelensis und von Virola Surinamensis, Virola Guatemalensis Warb. usw. Der Baum ist in Westindien, Guyana und Karolina heimisch. Die Samen der Virola sebifera enthalten 47,5 % Fett, der Virola Venezuelensis 62 %, der Virola Guatemalensis 51,8 %.

Eigenschaften. Die im Handel vorhandenen Virolafette differieren sehr in ihren Eigenschaften. Das Virolafett stellt gewöhnlich eine talgartige Masse dar, die bei 45—50°C schmilzt, beim Liegen an der Luft sich mit einer perlmutterglänzenden kristallinischen Schicht überzieht. Durch Umkristallisieren des Virolafettes aus Äther erhält man fast reines Trimyristin vom Schmelzpunkt 54—55°C. Die Samen von Virola Surinamensis liefern bei der Extraktion ein Fett von spröder, sehr harter Konsistenz und vom Schmelzpunkte 45°C. Die Gegenwart von Ölsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Auch das aus den Samen von Myristica Surinamensis gewonnene Fett besteht fast aus reinem Trimyristin. Sämtliche Virolafette lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit prachtvoller fuchsinroter Farbe auf.

Physikalische und chemische Konstanten des Virolafettes

	Spezifisches Gewicht bei 50°C	Schmelz- O punkt	• Erstarrungs-	Verseifungs- zahl	Jodzahl (Wijs)	Esterzahl	i	rechungs- exponent	Autor
Virola Venezue- lensis Virola Guate-	0,8966	<b>47,</b> 0	$^{44,5}$	221,5	12,4	202,4	40	1,4541	Grimme
	υ <b>,9005</b>	<b>41,</b> 0	38,5	244,0	13,8	216,0	50	1,4539	J

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Virolafettes

	Schmelz- O punkt	• Erstarrungs-	Neutralisations- zahl	Jodzahl (Wijs)	Mittleres Mole- kulargewicht	ł	rechungs- exponent	Autor	
Virola Venezuelensis	43,0	39,5	221,8	12,9	253,2	45	1,4482	Grimme	
Virola Guatemalensis	38,0	36,8	225,5	15,6	246,5	50	1,4486		

Zusammensetzung. Grimme<sup>1</sup>) fand in den Fettproben von Virola Venezuelensis und Guatemalensis Säurezahlen 19,1 und 27,96,

<sup>2)</sup> Grimme, Chem. Rev. d. Fett- u. Harrind. 17, 235 (1910).

entsprechend 9,55 % und 13,98 % freien auf Ölsäure berechneten Fettsäuren. Die Virolafette bestehen aus fast reinem bei 54—55 schmelzendem Trimyristin; Ölsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Sehr ähnlich ist das aus Myristica Surinamensis gewonnene Fett zusammengesetzt, es besteht ebenfalls aus fast reinem Trimyristin.

Grimme untersuchte die Fette von Virola Venezuelensis und Guatemalensis und fand folgende Zusammensetzung:

	$\nabla i \mathbf{r}$	ola Venezuelensis	Virola Guatemalensis
Fettsäuren		95,18 %	94,83 °/o
Glyzerin		11,06 º/o	11,85 °/ <sub>0</sub>
Unverseifbare Bestandte	ile .	0,86 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	$1,13^{0}/_{0}$

Verwendung. Die Virolafette eignen sich besonders zur Stearinund Seifenfabrikation.

### Staudtiabutter

Beurre de Staudtia Camerunensis Warburg

Vorkommen. In den Samen von Staudtia Cameruneusis Warbg., einer in Kamerun und Kongo heimischen Pflanze. Die Samen enthalten ca.  $31.7\,\%$  Fett.

Eigenschaften. Das Staudtiafett hat einen aromatischen Geschmack und Geruch und ist dem Aussehen nach dem Bienenwachse ähnlich. Das Fett besteht aus den Glyzeriden der Ölsäure und Myristinsäure. Die Fettsäuren schmelzen bei 39°C.

### Fett von Coelocaryum cuneatum

Vorkommen. In den Samen von Coelocaryum Klainii Pierre — Coelocaryum cuneatum Warbg., einer in Kamerun und Kongo heimischen Myristicacee.

Eigenschaften. Das Fett hat bei  $15\,^{\circ}$  C ein spezifisches Gewicht von 0,997 und einen Schmelzpunkt bei  $40\,^{\circ}$  C. Seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach ist es der Muskatbutter ähnlich.

#### Kombobutter

Beurre de Combo du Gabon. — Mutuge d'Angola

Vorkommen. In den Samen von Myristica Combo = Pycnanthus Combo Baillon = Pycnanthus microcephala Benth = Myristica angolensis Welwitsch. Der Fettgehalt der entschälten Samen beträgt 56%.

Eigenschaften. Die Kombobutter ist rotbraun, hat einen aromatischen Geruch, wird beim Aufbewahren ranzig und riecht dann nach Trimethylamin. Sie besteht hauptsächlich aus Trimyristin.

# Otobafett, Otobabutter

Suif d'otoba

Vorkommen. In den Samen des in Südamerika heimischen Otobamuskatnußbaumes, Myristica otoba Humb.

Eigenschaften. Das Otobafett ist fast farblos, dunkelt beim Lagern etwas nach; es ist talgartig und riecht nach Muskatnüssen. Ähnlich der Muskatbutter zeigt auch das Otobafett unter dem Mikroskop eine kristallinische Struktur. Das Fett schmilzt bei 38°C und besteht aus Triolein und Trimyristin; ferner enthält es einen bei 133°C schmelzenden kristallinischen Körper, das Otobit C24H26O5.

#### Ochokobutter

Beurre d'ochoco - Beurre d'osoko du Gabon-Congo

Vorkommen. Die Ochocobutter findet sich in den Nüssen, den Samen einer Dipterocarpee, Dryobalanops, Syphocephalium ochocoa und Ochocoa Gabonii. Die entschälten Samen enthalten 80% Fett.

Eigenschaften. Dieses Fett ist weiß, gelb bis braun gefärbt, schmilzt bei 53°C und erstarrt bei 37—42°C. Es enthält Farbstoffe, die aus einer Benzinlösung durch Filtrierpapier ausgezogen werden können. Das Fett besteht nach Lewkowitsch¹) aus 98°/<sub>0</sub> Myristin und 2°/<sub>0</sub> Olein.

### Makuluöl

Vorkommen. In den Samen von Hydnocarpus venenata, einer in Indien vorkommenden Bixinacee.

Eigenschaften. Das Fett hat eine weiche butterähnliche Konsistenz und wird in Indien unter dem Namen Thertagöl als Heilmittel gegen Lepra verwendet.

# Odyendyebutter

Beurre d'Odyendye

Vorkommen. Dieses Fett stammt aus den Samen von Odyendyea Gabonensis (Pierre) Engler = Quassia Gabonensis Pierre, eines am Kongo heimischen Baumes. Der Fettgehalt der Samen beträgt  $24,50^{0}/_{0}$ , der der entschälten Samen  $61,25^{0}/_{0}$ .

Eigenschaften. Odyendyebutter hat bei gewöhnlicher Temperatur eine feste Konsistenz, gelbe Farbe, im geschmolzenen Zustande eine rote Farbe und einen schwach bitteren Geschmack, der durch Quassin verursacht wird. Das spezifische Gewicht des Fettes ist bei 15°C 0,980; die Fettsäuren schmelzen bei 54°C.

<sup>1)</sup> Lewkowitsch, Chem. Rev. d. Fett- n. Harz-Ind. 16, 129 (1909).

### Kagnébutter, Kanyébutter Beurre de Cagné

Vorkommen. In den Samen von Allanblackia Sacleuxii, einer zu der Familie der Guttiferen gehörenden, in Zanzibar wachsenden Pflanze.

Die Kagnébutter ähnelt der Bouandjobutter und wird zu Speisezwecken und als Brennöl verwendet.

### Bouandjobutter

Beurre de bouandjo du Congo français

Vorkommen. Dieses Fett stammt aus den Samen von Allanblackia floribunda Oliver, einer in Kamerun heimischen Guttifere. Die Samen enthalten 46% Fett.

Eigenschaften. Die Bouandjobutter ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und von dunkelgelber Farbe, sie hat das spezifische Gewicht bei 0,9734 bei 15°C. Der Schmelzpunkt der Fettsäuren liegt bei 60,8°C.

### Kanyabutter, Afrikanische Pflanzenbutter

Beurre de Kanya, Beurre de Lamy. - Lamy butter

Vorkommen. Die Kanyabutter findet sich in den Samen des Westafrikanischen Talg- oder Butterbaumes, Pentadesma butyracea Don. Die Samen liefern  $32-41^{\circ}/_{\circ}$  Fett.

Eigenschaften. Kanyabutter ist ein geruch- und geschmackloses Fett von fester Konsistenz und gelblichweißer Farbe. Das spezifische Gewicht ist bei 15°C 0,917, der Schmelzpunkt der Fettsäuren liegt bei 57,4°C.

Das Fett wird zu Speisezwecken und zur Seifenfabrikation verwendet.

#### Kalabarfett

Vorkommen. Die in den Tropen heimische giftige Papilionacee, die Kalabarbohne, Physostigma venenosum Balf. enthält in ihren Samen ein Fett, aus dem Hesse einen phytosterinähnlichen Körper vom Schmelpunkte 133°C isoliert hat. Diesen Körper zerlegten Windaus und Hauth in zwei Anteile: in einen bei 136—137°C schmelzenden Anteil, der mit dem aus Weizenkeimlingen isolierten Sitosterin identisch ist, und aus einem bei 170°C schmelzenden Anteil, den die Autoren mit dem Namen Stigmasterin belegten. Das Sitosterin beträgt 80°/°, das Stigmasterin 20°/° des phytosterinähnlichen Körpers.

# B. Tierische Öle und Fette

# I. Tierische Öle

Man teilt die tierischen Öle in zwei Gruppen ein:

a) Öle der Seetiere,

b) Öle der Landtiere.

Die tierischen Fette werden in folgende drei Klassen eingeteilt:

- 1. Trocknende Fette (Eisbärfett, Klapperschlangenfett),
- 2. Halbtrocknende Fette (Pferdefett, Hasenfett, Kanin-chenfett),
- 3. Nichttrocknende Fette (Menschenfett, Schweinefett, Hundefett, Hühnerfett usw.

Außerdem lassen sich die festen tierischen Fette in die eigentlichen Körperfette und Milchfette einteilen.

# a) Öle der Seetiere

Durch das Verhalten gegen Jod (hohe Jodzahl), Brom, Sauerstoff und durch das Fehlen der Elaidinreaktion nähern sich die Öle der Seetiere den trocknenden Ölen.

Nach Lewkowitschs Vorschlag werden die Öle der Seetiere in drei Gruppen eingeteilt.

- 1. Fischöle,
- 2. Leberöle,
- 3. Trane.

Die zu dieser Gruppe gehörenden Öle sind bei gewöhnlicher Temperatur farblose bis hellgelbe Flüssigkeiten von einem fischigen oder tranigen Geruch; in ganz frischem Zustande riechen manche Öle sogar angenehm. Das spezifische Gewicht der Öle schwankt zwischen 0,901 und 0,935. Manche Öle scheiden beim Abkühlen einen Bodensatz von "Stearin" ab. Die Hauptmasse dieser Öle besteht aber aus Glyzeriden ungesättigter Säuren, wie aus den über 120 liegenden Jodzahlen hervorgeht. Zu welcher Reihe ungesättigter Fettsäuren sie gehören, ist nicht erwiesen: jedenfalls deutet die hohe Jodzahl auf stärker ungesättige Säuren als die Ölsäure. In den wichtigsten Ölen der Seetiere fand Bull¹) Gadoleinsäure und Erukasäure und eine Säure von der Formel  $C_{16}H_{30}O_2$  in beträchtlicher Menge. Auf das Vorhandensein der Säuren  $C_{20}H_{32}O_2$  und  $C_{24}H_{40}O_2$  im Heringsöl und Dorschleberöl schließt Bull aus den beobachteten Säurezahlen und Jodzahlen. Heyerdahl²) glaubt

Bull, Benedict-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 1908, 894.
 Heyerdahl, Cod liver oil and Chemistry.

im Dorschleberöl zwei ungesättigte Fettsäuren, Jekoleinsäure und Therapinsäure beobachtet zu haben, was übrigens von Bull in seinen Untersuchungen in Abrede gestellt wird.

Die zur Unterscheidung der Öle der Seetiere angewandten charakteristischen Farbenreaktionen mit Natronlauge, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure sind nach den Untersuchungen von Holde und Lewkowitsch<sup>1</sup>) absolut unzuverlässig. So zeigte Holde, daß sirupöse Phosphorsäure mit Harzöl fast die gleiche rote Färbung gibt, wie mit den Ölen der Seetiere, ferner daß die Färbungen nur dann deutlich auftreten, wenn beträchtliche Mengen von Seetierölen in den anderen Ölen enthalten sind. Lewkowitsch<sup>2</sup>) stellte fest, daß die Färbungen nicht für die Öle selbst charakteristisch sind, sondern für deren Verunreinigungen, die durch Raffinieren entfernt werden können. Bull bestätigte diese Beobachtung, nachdem er einen mit Magnesiumhydrosilikat entfärbten ganz dunklen Lebertran mit Schwefelsäure versetzte und keine Rotfärbung mehr erhielt.

### I. Fischöle

#### Menhadenöl

Mcnhadentran, Amerikanisches Fischöl, Huile de Mcnhaden. -Menhaden Oil. -- Olio di menhaden

Vorkommen. Das Menhadenöl wird aus dem Fleische des Fisches Alosa Menhaden Cuv., gewonnen, der sich an der Westküste Nordamerikas befindet. Dieser Fisch ist etwas größer als der Häring, er ist 30—38 cm lang und wiegt 300—500 g. Er erscheint zwischen April und Dezember in enormen Mengen an der atlantischen Küste, wo er mittels speziell zu diesem Zweck mit großen Netzen ausgerüsteten Dampfer gefangen wird.

Darstellung. Die Fische werden direkt vom Dampfer in große Kessel mit Wasser gebracht, ausgekocht, das sich dabei ausscheidende Öl abgeschöpft und zur Klärung in Bottiche gebracht; die ausgekochte Fischmasse wird kräftig ausgepreßt. Der zurückgebliebene Rückstand findet zur Fischguanobereitung Verwendung. Das durch Auskochen erhaltene Öl erscheint im Handel unter folgenden Marken: "prime crude", "brown strained", "light strained", gebleichtes weißes Winteröl.

(Physikalische und chemische Konstanten des Menhadenöles siehe Seite 328.)

Zusammensetzung. Allen fand im Menhadenöl 11,1% Glyzerin, aus der Verseifungszahl 192 erhält man nur 10,5%. Die chemische Zusammensetzung der ungesättigten Glyzeride ist unbekannt. Bull isolierte aus einer Probe Menhadenöl eine Fettsäure, die eine Jodzahl von 302—342 aufwies.

<sup>1)</sup> Holde und Lewkowitsch, Mitteil. Techn. Vers.-Anst. Berlin, 1890, 19.

<sup>2)</sup> Lewkowitsch, Journ. Chem. Soc. Ind. 23, 617 (1894).

Physikalische und chemische Konstanten des Menhadenöles

• C	Spezifisches Gewicht	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Unverseifbar	Maumené- probe	nent i	ungsexpo- m Butter- ktometer	Beobachter
-	Spez	mg KOH	Jo	un %	∘ C ⊠	° C	Skalen- teile	
15	0,9311	188,8	172,6	1,4		_	_	Bull
15	0,9284	193	139,2	2,2	_	_		"
15,5	0,9327 bis 0,933	192	147,9		126			Allen
15,5	0,9311	189,3	160	1,6				Thomson, Ballan- tyne
15,5	0,9307 bis		170,4 bis		,			Parker, McIlhiney
***	0,9316	-	178,8 153,9	_				Schweitzer, Lung-
								witz
	_	_			123 bis 128	_		Archbutt
	_	-		0,61 bis 1,43	_			Fahrion
		-			_	25	80,7	Liverseege
		-	_	_	-	40	71,3	,,
	_	-	_	-	_	40	72,0	Lewkowitsch

In der Nähe des Gefrierpunktes setzt Menhadenöl Stearin ab. Es löst sich in kaltem Alkohol zu  $2\,^{0}/_{0}$  auf, in heißem zu  $3.5\,^{0}/_{0}$ ; sehr leicht löslich ist es in Äther, 5 Teile Öl in 2 Teilen Äther.

Verwendung. Seiner Trockenfähigkeit wegen wird es zum Verfälschen von Leinöl verwendet; oft findet man es auch im Neufundländer Dorschleberöl als Verfälschung. Es dient in der Lederindustrie zum Geschmeidigmachen des Leders und als Schmieröl, sowie zu Beleuchtungszwecken. In der Seifenfabrikation, Jutespinnerei und in der Farbenindustrie werden große Mengen Menhadenöl verbraucht.

# Sardinenöl. Japanisches Fischöl

Huile de Sardine — Huile du Japon. — Sardine Oil. — Japan Fish Oil. — Olio di Sardine. — Olio die Sardine del Giappone

Vorkommen. Das Sardinenöl wird aus dem Fleische von Clupea sardinus Linn. dargestellt. Dieser Fisch befindet sich im Mittelmeer und an den europäischen Küsten des Atlantischen Ozeans. Darstellung. Die Hauptmenge des Sardinenöls wird durch Auspressen der abgeschnittenen Köpfe, Kehlen der Sardinen gewonnen. Oft werden diese Kehlen und Köpfe mit ganzen Sardinen, wenn diese nach einem großen Fange nicht schnell genug verarbeitet werden können, und anderem Abfall der Fäulnis überlassen und dann in großen eisernen Kesseln mit Wasser ausgekocht; das sich dabei ausscheidende Öl wird abgeschöpft und der Rest im Kessel stark ausgepreßt.

Das Japanische Fischöl — Sardinenöl — wird in Japan in großen Mengen durch Kochen und darauffolgendes Auspressen des Fleisches der Sardine Clupanodon melanosticta J und S gewonnen. Die Raffination geschieht in der Weise, daß man das Öl eine Stunde lang auf 50—60°C erhitzt und zur Klärung in große Bottiche bringt, wo es sich rasch in drei Schichten trennt. Die oberste Schicht stellt eine ganz klare Flüssigkeit dar, die Mittelschicht besteht aus festen Glyzeriden und in der untersten wässerigen Schicht befinden sich fremde Körper.

Physikalische und chemische Konstanten des Sardinenöles

	° C	Spezifisches Gewicht	Verseifungszahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Brechungsexponent im Oleorefraktometer	Brechungsexponent bei 20°	Erstarrungspunkt	Autor
Sardinenöl	15	0,933		193,2	95,6		_		Fahrion
"	15	0,9279	190,6	156,2					Bull,
		bis	bis	bis					Lillejord
		0,9338	193,7	171,3					
						bei 45°C	1		
1)			-			50—53			Jean
"	15	0,9316		1			1,4802		Tsujimoto
	1	bis	bis	bis			bis		
7		1	196,16	1		İ	1,4808		
Japanisches	15	0,916	_	100	95,52		_		Fahrion
Fischöl				bis	bis				
Y				164	97,04		-		73.11
Japanisches	15	0,9272	1	134,1					Bull,
Fischöl		bis	bis	bis					Lillejord
Tomaniaal	1 -	0,9283	, ,	138,3				07.0	Torrito
Japanisches	15	0,916	, ,	121,5	_			27,6 bis	Lewko-
Fischöl			bis			3			witsch
	1		192,1				15	28,2	

Fahrion erhielt in einer Reihe von verschiedenen Ölen folgende Werte.

	I	II	III	IV	V	ΔI	VII	VIII
	Jodzahl	Säuzezahl	Hehnerzahl	Oxydierte Fettsiinren	Unverseif- bares	Fettsäuren frei von oxy- dierten Säuren	Molekular- gewicht der Säuren	Säurezahl der Säuren
Japanisches Fischöl				-				
Hell	164,0	10,8	95,52	1,16	0,52	93,84	282,8	185,8
Braun	157,6	34,2	96,58	0,75	0,67	95,16	281,7	189,1
Hell	135,7	12,3	97,04	$0,\!41$	0,82	95,81	295,7	181,4
Rötlichbraun	108,5	34,5	96,82	0,62	0,86	95,34	296,6	180,0
Gelb	100,0	28,2	96,51	0,49	0,79	95,23	290,2	183,8
Sardinenöl	1							
Gelb	191,7	19,2	95,60	0,61	0,48	94,51	285,7	185,2
Rötlich	167,9	21,7	96,55	1,35	1,01	94,19	297,7	177,2
Rötlichgelb	160,0	4,6	97,08	0,94	0,63	95,51	299,5	179,7

Zusammensetzung. Bull und Lillejord isolierten aus einer Anzahl japanischer Fischöle der japanischen Abteilung der Fischereiausstellung in Bergen (1898) 12,1 bis 26,4% ungesättigter Säuren, die 285,8 bis 358,3% Jod absorbierten.

Walker und Warburton erhielten in einer von ihnen untersuchten Probe japanischen Fischöles  $21-22^{\circ}/_{0}$  hexabromierter Glyzeride; die Fettsäuren selbst lieferten  $23-23,3^{\circ}/_{0}$  eines Bromides, das sich bei  $200^{\circ}$  C schwärzte, ohne zu schmelzen. In einer anderen, nach einem besonderen Verfahren desodorierten Ölprobe fanden sie  $49-53,3^{\circ}/_{0}$  des Hexabromides und in der Fettsäure selbst  $38-39,3^{\circ}/_{0}$  eines bromierten Produktes, das sich bei  $200^{\circ}$  schwärzte ohne zu schmelzen.

Mitsumaru Tsujimoto untersuchte drei Sorten echten Sardinenöles, deren Konstanten in folgender Zusammensetzung gegeben sind:

	Spezifisches Gewicht bei 15,5°C	Säurezahl	Freie Säure als Ölsäure berechnet	Verseifungs- zahl	Jodzahl (Wijs)	Brechungs- index bei 20°C	Schmelzpunkt der Fettsäuren
Sardinenöl von Chita	1	1,32		1	180,70	1 .	35,4
" "Chōsi	0,9318	8,22	4,13	196,16	180,57	1,4802	36,2
" " Hakodaté	0,9316	5,15	2,59	194,81	187,25	1,4807	35,8

### Heringsöl (Heringstran)

Huile d'Hareng. — Herring oil. — Olio di aringhe

Vorkommen. Dieses Öl, auch Heringstran genannt, wird durch Kochen und Auspressen des gemeinen Herings, Clupea harengus, gewonnen, der an den nordeuropäischen Küsten vorkommt, sowie von Clupea pontica = Astrachanhering, der in Flußmündungen, in der Wolga etc. lebt. Das Heringsöl ist hellgelb bis dunkelbraun.

Physikalische und chemische Konstanten des Heringsöles

	Spezifisches Gewicht bei 15°C	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Brechungs- index	Unverseif- bares	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Ätherunlös- liche Brom- fettsäuren	Autor
Deutsch- land		44,6		123,5		0,99			Fahrion
England	0,9391	40,2	184,8	132,7	_			l — ¦	1
Japan	0,9202 bis	10,8 bis	184,7 bis	131 bis	!				Bull u.
	0,9310	15,7	193,7	142	i				Lillejord
"	0,9215	1,8	170,9	131,0	<u> </u>	_	-		
"	0,922	8,2	175,9	141,4	<del></del>	-			}
17	0,9251	2,02	190,46	123,44	1,4747	0,87	31,50	21,7	Tsujimoto
"	0,9178	10,42	185,85	103,09	1,4720	1,81	30,5°	12,68	"

Zusammensetzung. Das Heringsöl enthält bis etwa  $40\,\%$  freier Fettsäuren und der Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen beträgt etwa  $0.99\,\%$ . Ferner wurden von Bull im Öle 2 ungesättigte Fettsäuren  $C_{20}H_{32}O_{2}$  und  $C_{24}H_{10}O_{2}$ , nebst geringer Menge einer Oxyfettsäure, gefunden.

Verwendung. Das Heringsöl findet vielfache Verwendung in der Lederindustrie. Die Preßrückstände werden als Dünger und als Viehfutter verwendet.

#### Lachsöl

Huile de Saumon. — Salmon Oil. — Olio di Salmone

Vorkommen. Das Lachsöl wird aus dem Fleische des Salmo salar gewonnen.

Eigenschaften. Es stellt eine goldgelbe Flüssigkeit von mildem Geruch und nicht unangenehmem Geschmack dar. Greiff<sup>1</sup>) fand folgende physikalische und chemische Konstanten des Lachsöles:

Spezifisches Gewicht bei 15,5°C	Verseifungs- zahl Jodzahl		Reichert- Meißlsche Zahl	Hehnerzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren
0,92586	182,8	161,42	0,55	95,02	197,4

<sup>1)</sup> Greiff, Chem. Revue d. Fett- u. Harz-Ind. 10, 223 (1908).

のでは、10mmのでは、

## Physikalische und chemische Konstanten

		Name	Tiername	Spezifi-	szahl	
	Französischer	Englischer	Italienischer	Tiername	Gewicht	Säurezahl
Stichlingsöl	Huile de trois-épines	Stickleback oil	Olio di spinello	Gasterosterus trachurus		21,6
Weißfischöl	Huile de cyprin	White fish oil	Olio di argentina		0,9268	3,98
Störöl (Störtran)	Huile d'estourgeon	Sturgeon oil	Olio di storione	Accipenser sturio	0,9236 bei 15°C	0,23
Königsfischöl	Huile de chrysotose	Sun fish oil		Lampris luna	0,901 bei 15°C	2,15
23		Cramp fish oil	_	_	0,9090 bei 15°C	0,79
וי	Huile de Centrolophe pompile	Blackfish body oil		Centrolophus pompilus	0,9 <b>266</b> bei 15°C	0,75
Karpfenöl	Huile de carpe	Carp oil	Olio di carpione	Cyprinus carpio	(),9107 bei 27,2°C	0,18

# Sprottenöl (Sprottentran)

Huile de spratt. — Sprat oil. — Olio di sardella

Vorkommen. Die Darstellungsquelle dieses Öles (auch Sprottentran genannt) ist Clupea sprattus — Harengula sprattus — Sprotte, die an den nordeuropäischen Küsten und Flußmündungen lebt.

Darstellung. Die Darstellung geschieht wie gewöhnlich durch Kochen und Pressen des Fischfleisches.

Henseval und Deny fanden für das Sprottenöl sowie für die daraus isolierten Fettsäuren folgende physikalische und chemische Konstanten:

#### Sprottenöl

Spezifi- sches Gewicht	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichertsche Zahl	Azetylzahl	Maumené- O probe	Refrakto- meterzahl im Butter- refraktometer	% Glyzerin	Unver- seifbare Bestand- teile
0,9274	6,885	194,5	122,5 bis 142	95,1	1,4	8,8	96,5	76 bei 25° C	10,48	1,36

# der weniger bekannten Fischöle

Verseifungszahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Oxyfettsäuren	- Erstarrungspunkt der Fettsäuren	Schmelzpunkt O der Fettsäuren	Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren	Azetylzahl	> Unverseifbares	Butterrefraktometer	Autor
183,2 bis 190,7	162	95,78		0,62			287,4	_	1,73		Fahrion 1)
201,6	127,4							—		76,5 bei 25°C	Bull und Lillejord <sup>2</sup> )
186,3	125,3			_					1,78		יי די
147,6	102,7		-						24,12		>) 77
148,2	107,3			_		-			21,97		77 77
203,4	126,9	_			_				2,01		22 27
202,3	84,3		2,1		28	33,4	277,7	12,9			Zdarek ³)

### Fettsäuren des Sprottenöles

Erstarrungs- punkt	Schmelzpunkt	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Azetylzahl	
25,4	27,9	196,3	200,8	147,6	8,4	

### Eulachonöl

Vorkommen. Das Öl wird aus dem Fleische des Eulachon oder Outachon, Taleicthys pacificus, des an der Küste von Britisch-Amerika und Alaska vorkommenden Fisches.

Eigenschaften. Das durch Kochen und Auspressen des Fischfleisches erhaltene Öl hat bei gewöhnlicher Temperatur eine salbenartige Konsistenz.

Fahrion, Chem. Ztg. 1899, 162.
 Bull und Lillejord, Chem. Ztg. 1899, 1043.
 Zdarek, Zeitschr. f. physiol. Chem. 37, 460 (1903).

Zusammensetzung. Das Eulachonöl besteht aus etwa 60 % Ölsäure, 20 % Palmitinsäure und Stearinsäure, 13 % einer wachsartigen Verbindung und 7 % Glyzerin. Die wachsartige Substanz ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und hat bei 15 % C das spezifische Gewicht 0.865—0,872.

#### 2. Leberöle

Als charakteristisches Merkmal für die Leberöle ist der hohe Gehalt an Cholesterin und anderen unverseifbaren Substanzen anzusehen. Reine und frische Leberöle geben in Schwefelkohlenstofflösung mit konzentrierter Schwefelsäure eine blaue Färbung; bei ranzigen Ölen tritt eine purpurrote Färbung ein.

#### Dorschleberöl

Kabliuulebertran, Dorschlebertran, Dorschtran, Stockfischlebertran. — Oleum jecoris aselli. — Huile de foie de morue, Huile de Bergen. — Cod liver oil. — Olio di fegato di merluzzo

Vorkommen. Das Dorschleberöl wird aus den Lebern des Kabliaus, Gadus morrhua = Asellus major in Bergen in Norwegen, Neufundland und Newhaven in Schottland gewonnen. Der Dorsch, Gadus callarius = Asellus striatus wurde früher als eine besondere Spezies angesehen: er stellt aber nichts anderes dar als den Jugendzustand des Kabliaus.

Darstellung. 1. Die Gewinnung des Leberöles geschieht in der Weise, daß man die Lebern der gefangenen Kabliaue ausschneidet, von Blut und den anhängenden Eingeweiden sorgfältig reinigt, in aufrecht stehende hohe Fässer bringt und der Sonne aussetzt, wobei ein natürlicher Zerfall der Lebern stattfindet. Durch die Wirkung der Sonnenstrahlen, sowie durch die eigene sich entwickelnde Wärme tritt ein Teil des Öles alsbald aus dem Zellgewebe heraus und sammelt sich an der Oberfläche; von hier wird es durch Hähne abgelassen, wobei der Inhalt der Fässer gleichzeitig mit Steinen beschwert wird. Bei der weiter gehenden Selbsterwärmung unter gleichzeitig auftretender Fäulnis der Lebern findet die fernere Ausscheidung eines Öles von kastanienbrauner Farbe statt, das durch einen Hahn aus dem Fasse abgelassen wird. Der Rest in den Fässern wird in eisernen Gefäßen ausgekocht, und man erhält so ein braunes Öl.

2. Die sorgfältig gereinigten, vom Blute befreiten, klein zerschnittenen Lebern werden in gut verschließbare gußeiserne Kessel gebracht und mit wenig gespanntem Wasserdampf behandelt, wodurch das Gewebe zusammenschrumpft und das Öl ausfließt. Das ausgeschiedene Öl wird durch ein Tuchfilter gegossen, in offenen Behältern einige Tage stehen gelassen, wobei man ein geklärtes Produkt erhält, das den Dampfmedizinaldorschlebertran, — Oleum jecoris aselli vapore paratum, — darstellt. Dieses Öl wird in Bergen in Norwegen dargestellt und ist im Handel als Berger Lebertran bekannt.

- 3. Das in Schottland angewandte Preßverfahren besteht darin, daß man die frischen, gut gereinigten, zerkleinerten Lebern unter fortwährendem Umrühren in eisernen Kesseln auf 80—90°C erhitzt solange, bis man eine breiige Masse erhält, die durch Tuchfilter heiß filtriert und der Rückstand abgepreßt wird. Beim Erkalten des Öles auf 15—16°C scheidet sich eine beträchtliche Menge Stearin ab, die durch Filtrieren entfernt wird.
- 4. Nach der sog. Finnmarksmethode verfährt man in der Weise, daß man die Lebern in hohe, hölzerne, nach unten verjüngte Bottiche bringt, in denen Dampfrohre bis auf den Boden reichen; man erhitzt zum Kochen und erhält das Kochen etwa eine halbe Stunde.

Eigenschaften. Entsprechend der Darstellung unterscheidet man im Handel drei Sorten von Dorschleberöl: 1. helles Leberöl, 2. braunblankes Öl und 3. braunes Öl.

Das helle Dorschleberöl hat im frischen Zustande einen fischähnlichen, nicht bitteren ganz angenehmen Geschmack, einen eigentümlichen unangehmen Geruch und zeigt einen schwachen Stich ins Goldgelbe; es reagiert gegen Lackmus schwach sauer. Das braunblanke Öl hat einen stärkeren Geruch und etwas bitteren Geschmack; seine Reaktion gegen Lackmus ist stärker. Das braune Dorschleberöl ist dunkelbraun, in dünnen Schichten durchsichtig von eigentümlichem, unangenehmem, empyreumatischem Geruch und bitterem Geschmack, zeigt stark saure Reaktion.

Die mittels Dampf oder warmes Pressen gewonnenen Dorschleberöle sind farbloser, von sehr mildem Geschmack und fast neutraler Reaktion.

(Physikalische und chemische Konstanten des Dorschleberöles siehe Seite 336 und 337.)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Dorschleberöles

Dotacutorog											
	Er- starrungs- punkt	Schmelzpunkt der festen Fettsäuren	Neutralisations- zahl	Mittleres Mole- kulargewicht	Jodzahl	Brechungs- exponent	Autor				
Medizinalöl .	17,5—18,4					— <u>)</u>					
Coast cod .	18,7—19,3										
Norwegisches	13,3-13,9					_ ;	Lewkowitsch				
Dunkel, nicht											
filtriert .	22,5-24,3				_	J					
-		21—25		287,6 bis 292,5	bis		Parry u. Sage				
			207,0		130,5	1,4521	Thörner				
	_		204,4				Dietrich				

And to the second secon

Physikalische und chemische

					_	ruysi.	kansene un	u chemische
				•	Spe bei °C	zifisches Gewicht	Verseifungs- zahl	Jodzahl
					<del>                                     </del>	<u> </u>		
Medizinalöl		•		•	15	0,922-0,927	171—189	
Dampfleberö		•	•	•	20	0,9202-0,9246		
Medizinalöl		•		,	20	0,92230,9240	183,9—186,7	156,4—165,8
Medizinalöl,	bla	ınk			20	0,92180,9235	185,3—186,5	154,0—165,1
17	bra	aun	blaı	ık	20	0,92170,9220	184,4-184,7	157,5—158,0
Dampfleberö	il .				15	0,92430,9273		151,6-168,0
Medizinalöl,	bla	nk			15	0,9240-0,9273	183—185,4	148,0—164,7
Japanisch. I	Dam	pfle	ber	öl	15	0,9263	186,2	135
"		"			15,5	0,923-0,930	182—187	
"		"			99	0,8742		
37		,,			1	0,92490,9265	185 1-188 9	158 7—166 6
Deutsches I	Medi	zin:	alöl		15	0,9228	100,1 100,2	134,8
Medizinalöl				•	_	0,0220		135—167
		•	•	•	20	0,9202-0,9246		154,5—181,3
27	• •	•	•	•	20	0,0202-0,0240	j	
27	• •	•	•	•			179,0—195,4	153,5—168,4
"	• •	•	•	•				
Dampfleberö		•	•	•				
Dambitenero		•	•	•		_		
27	•	•	•	•			175—185	
**	•	•	٠	٠	_			154,5—176,9
73	•	•	٠	٠	_			
27		•	•	•				
<b>,</b>	•	•	•	•				
**	•	•	•	•				
<b>37</b>	•	•	٠	•			_	
29	•	•	•	•		_		
**	•	•	•	٠		_	-	
**	•	•	•	•	_			****
<b>;•</b>	•	•	•	•	- [			
<b>3*</b>	•	•	•	•	!	-		-
**	•	•	•	• ,	Broger man			-Desired
"	•	•	•	• :		!		
39	٠	•	•	• ;				
**	•	•	•	•		-		The state of the s
19	•	٠	•		1			Mortenand
				- 1			i	

Konstanten des Dorschleberöles

			Refraktomet	-0110	ngoigo	1		
	ené be		1	l cra	1	]	Brechungs-	
Hehnerzahl	aumen probe		im Butter- refrakto-		im Oleo-		exponent	Autor
	Ma	bei		bei ° C	refrakio- meter	bei °C		; [
	o Manmené- O probe	o C	merei	l <sub>o</sub> C	meren	°C		
		_		_				Kremel
	_	25	78—85	_				Bull
		25	76-78,5			-		•
<del></del>		25	76—78		_			ני זי
		-				-		*19
		-	<del></del>					"
		-				-		"
		-				-		,,
	113		_	<u> </u>			i	Allen
	_	_				-	1	" [lantyne
		-	_	-		-		Thomson, Bal-
		-		-		-		Bull u. Sörvig
95,3		-				-		Lewkowitsch
		-				-		Wijs
		-	_			-		Parey u. Sage
96,5	_	-		_		-		Fahrion
95,12-95,14						<u>`</u>		Bull u. Koch
95,72		-			_	_		" "
		_				60	1,4621	Thörner
			-	-		<u> </u>		Harvey
		15	81,3—86,7	-		20		Utz
		90	77,5—83,2				1,4800	
		25	75			_		, " Mansfeld
		40	75 71					Mansiein
		25				-		"
		40						
		1 1						
_	_	25 40	77—80 68—71				- }	Lewkowitsch
		25				_		
		<b>4</b> 0	75 60			_		
		40	00	22	3853	_		Toon
			<del></del>	ı			_	Jean
	_	_		22				Pearmain
					43,5-45		_	Dowzard
				22	38—40	1 ~	7 (0001:	Carcano
	-			-	_	19	1,4800 bis 1,4853	Strohmer
Glikin, Fette	nnd T	incid	T F.S. a				1,4000	22
GITAIN, LEMB	unu L	Th crea	o. Bu. II.					en 24

Windows Company of the Company of th

Zusammensetzung. Bull machte auf einen Parallelismus zwischen dem Gehalt an freier Fettsäure und der Intensität der Farbe der natürlichen Dorschleberöle aufmerksam. Aus der nachstehenden Analysenreihe ergibt sich, daß der Gehalt an freier Fettsäure mit der Farbenintensität wächst.

Heller natürlicher	Medizinallebertran	,			8,2-12,6
Blanker "	**				11,9—15,9
Braunblanker natür	rlicher Medizinalleb	erti	an		19,2-36,8

Heyerdahl untersuchte, welchen Einfluß die Erhitzungsdauer der Leber auf die Menge freier Fettsäuren ausübt, und fand, daß der Prozentgehalt der freien Fettsäuren der Zunahme der Erhitzungsdauer und der Temperatur umgekehrt proportional ist. Diese Tatsache läßt sich durch die Verflüchtigung der freien Fettsäuren bei höherer Temperatur erklären; die Bildung der freien Fettsäuren ist auf einen enzymatischen Prozeß zurückzuführen; bei der Erhitzung auf eine bestimmte Temperatur wird das Enzym vernichtet, wodurch die Menge der sich bildenden Fettsäuren abnimmt. Aus den Versuchen, bei denen gemessene Luftmengen durch im Wasserbad bereits erhitzte Ölproben durchgeleitet worden, ergab sich, daß die freien Fettsäuren bis zu einem gewissen Grade abnahmen und dann wieder bis zum ursprünglichen Prozentgehalt oder darüber hinaus anstiegen.

Freie Fettsäuren im Dorschleberöle auf Ölsäure berechnet

	Farbe	Säurezahl	Freie Fettsäuren	Autor
Medizinalöl, rohes .	hell	7,38	3,79	Heyerdahl
,,	etwas dunkler	7,55	3,87	"
,,	dunkel	7,72	3,96	27
" durchZer-				
fall der Leber er-				
halten	hell	21,20	10,90	79
Medizinalöl	braun	<b>54,4</b> 0	28,00	77
,,	gelb		0,36	/Db
Schottisches Codöl .	braun		9,73	Thomson u.
Neufundland Codül .	rötlich braun		23,31	Ballantyne
Medizinalöle	—		0,34-0,60	Parry u. Sage

Die chemische Zusammensetzung des Dorschleberöles ist eine unbeständige. Es stellt ein Gemisch der mannigfaltigsten Glyzeride dar, wie der Palmitinsäure, Stearinsäure, Myristinsäure, Ölsäure, Physetölsäure, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Kaprinsäure, es enthält ferner Gallensäuren, Gallenbestandteile und Trimethylamin. Da die Palmitinsäure und Stearinsäure isoliert worden sind, so kann man mit

Sicherheit auf die Anwesenheit von Palmitin und Stearin im Dorschleberöle schließen. Das aus dem Dorschleberöl beim Abkühlen isolierte "Stearin" enthält noch eine bedeutende Menge von Glyzeriden ungesättigter Säuren (wie Lewkowitsch fand, schwanken die Jodzahlen solcher Stearine zwischen 94 und 102) und nur sehr wenig von den Glyzeriden der Palmitinsäure und Stearinsäure. Flüchtige Fettsäuren kommen im Dorschleberöle nur in sehr geringer Menge vor. Die Reichert-Meißlschen Zahlen von guten Ölen sind stets sehr niedrig; nach Allen schwankt die Reichert-Meißlsche Zahl verschiedener Ölproben zwischen 1,1 und 2,1. Salkowski und Steenbuch betrachten das Auftreten von flüchtigen Fettsäuren als ein Fäulnisprodukt der Leber, das auf die Darstellungsweise zurückzuführen ist; denn die besten Dampfmedizinalleberöle sind frei von flüchtigen Fettsäuren.

Von den ungesättigten Säuren sind mit Sicherheit nur die Glieder der Ölsäurereihe nachgewiesen worden: eine Säure C<sub>16</sub>H<sub>80</sub>O<sub>2</sub>, ferner Ölsäure C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, Gadoleinsäure und Erukasäure C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>. Die hohen Jodzahlen deuten jedoch auf die Anwesenheit großer Mengen von weniger gesättigten Fettsäuren als die Säuren der Ölsäurereihe hin. Die Anwesenheit der Jekorinsäure C<sub>18</sub> H<sub>80</sub> O<sub>2</sub> in einem Dorschleberöle mit der Jodzahl 175.5 nachzuweisen, ist Fahrion<sup>1</sup>) nicht gelungen, er nahm aber in demselben eine Säure C<sub>17</sub> H<sub>32</sub> O<sub>2</sub> an, die er Asellinsäure nannte. Auch das Vorkommen der Physetölsäure im Dorschleberöl stellt Fahrion in Abrede. Heyerdahl fand in einem stearinfreien Dorschleberöl  $4\,^{0}/_{0}$  Palmitinsäure  $C_{16}\,H_{32}\,O_{2},\ 20\,^{0}/_{0}$  Jekoleinsäure  $C_{19}\,H_{36}\,O_{2}$  und 20 % Terapinsäure C<sub>17</sub> H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>. Das Vorkommen der Jekoleinsäure hat Heverdahl dadurch festgestellt, daß er bei der Oxydation des Leberöles mit Kaliumpermanganat Dioxyjekoleinsäure erhielt, und die Identifizierung der Terapinsäure geschah in der Weise, daß durch Bromieren der Fettsäuren ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Bromid von der Zusammensetzung C<sub>17</sub> H<sub>26</sub> Br<sub>8</sub> O<sub>2</sub> isoliert wurde. Bull<sup>2</sup>) konnte jedoch die Terapinsäure im Dorschleberöle nicht finden, er wies aber die Existenz der Säuren der Reihe C<sub>n</sub>H<sub>2n-10</sub>O<sub>2</sub> nach und zwar im Dorschleberöle.

Zur Trennung der im Dorschleberöl enthaltenen Fettsäuren hat Bull<sup>3</sup>) zwei Methoden vorgeschlagen. Die eine besteht in der fraktionierten Fällung der Alkalisalze, indem man mit wasserfreiem, doppelt normalem alkoholischem Kali verseift und zuerst die Kalisalze, dann die Natronsalze kristallisieren läßt, wobei man vier Gruppen von Fettsäuren

- A. Fettsäuren, deren Kaliumsalze aus Alkohol kristallisieren
- Natriumsalze " В.
- in Äther löslich sind C.
- D. Die übrigen Fettsäuren.

<sup>1)</sup> Fahrion, Chem. Ztg. 1893, 966.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Bull, Chem. Ztg. 1899, 996.

s) Bull, 1. c.

Die	nachstehende	Tabelle	enthält	die	aus	1000 g	Dorschleberöl
isolierten	Fettsäuren m	it den A	nalysenw	erter	١.		

	F	etts	äure	en		Gewicht g	Neutrali- sationszahl	Jodzahl		
A	•					334	194,2	67,5		
В						375	190	135,6		
C						120	167	$322,\!4$		
$\mathbf{D}$					•	69	169	347,0		

Bull¹) macht auf einen Fehler dieser Methode aufmerksam, der darin besteht, daß die Fettsäuren während des Arbeitens mit den alkoholischen Seifenlösungen durch den Sauerstoff der Luft oxydiert werden, und schlägt eine andere Methode vor, die zuverlässigere Resultate liefert. Diese besteht darin, daß man die Fettsäuren in die Methylester überführt und einer fraktionierten Destillation bei ca. 10 mm Quecksilberdruck unterwirft, wobei bei 245°C etwa 80°/o der Ester sich verflüchtigen und eine fast vollständige Trennung der Fettsäuren nach der Zahl ihrer Kohlenstoffatome im Molekül:  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{20}$  und  $C_{22}$  gelingt.

Beim Bromieren des Dorschleberöles erhielten Hehner und Mitchell 56,23% bromierter Glyzeride, Walker und Warburton 33,7 bis 35,3%, Bull und Koch 40—47,1%. Technisches Dorschleberöl gab nach Hehner und Mitchell 35,5% bromierter Glyzeride und nach Walker und Warburton 30,6—32,7%. Beim Bromieren der Fettsäuren eines Leberöles erhielten Hehner und Mitchell 18% eines Bromides mit 62,91% Brom; Walker und Warburton erhielten 29,8—30,4% bromierter Fettsäuren aus einem echten Dorschleberöle mit 33,7—35,3% bromierter Glyzeride; Bull und Koch 35,4—39%. Das Bromid einer stark ungesättigten Fettsäure aus Dorschleberöl enthielt nach Bull und Koch 72,81% Brom, ein Fettsäurebromid aus Medizinaldorschleberöl gab 71,85% Brom—Werte, die den Bromgehalt der Oktobromide C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>8</sub>O<sub>2</sub> oder C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>Br<sub>8</sub>O<sub>2</sub> mit 69,84 und 70,59% Brom übertreffen.

Das Unverseifbare des Dorschleberöles besteht hauptsächlich aus Cholesterin, dessen Mengen sehr variabel sind. So enthält gewöhnlich ein aus mageren Lebern dargestelltes Öl etwa 2% an unverseifbaren Bestandteilen, während die fetten Lebern Öle mit etwa 0,6—1% an Unverseifbarem liefern. Die Cholesterinmenge schwankt im Dorschleberöle nach Allen und Thomson zwischen 0,46 und 1,32%; nach Salkowski beträgt die Durchschnittsmenge 0,3%. Die braunen Dorschleberöle unterscheiden sich von den hellen durch ihren bedeutend höheren Prozentgehalt an unverseifbaren Bestandteilen; das Unverseifbare der hellen Öle ist bei gewöhnlicher Temperatur fest resp. halbfest.

<sup>1)</sup> Bull, Chem. Ztg. 1900, 814.

Unverseifbares im Dorschleberöl und anderen Leberölen

		Farbe	Unverseif- bares %	Autor
Haifischleberöl	(mittels Dampf			
Tamisomoror	gewonnen) .	gelb	5,27	Fahrion
27		rötlich	4,44	7)
77		gelb	1,24	"
"		gelblich rot	0,93	"
"		gelb	0,87-0,90	Bull u. Sörvig
77		,,	1,27—1,35	" " "
"			1,64	27 27 29
27		"	1,04-1,30	
"	japanisches	, "	2,82	Allen " "
"	rohes	. 29	· 8,70	
23	raffiniertes	<b>"</b>	0,70	77
"	Tailittei tes	"	10,25	<b>)</b> )
"	77	27	17,30	29
27	"	"	i	<b>)</b> 7
27	"	"	10,34	T avele avel 4 a a la
	Scymus borealis	hellgelb	10,20	Lewkowitsch
Natürliches Me	edizinalleberol .	rötlichgelb	0,54-1,44	Fahrion
27	)) • a	gelb	0,87	Thomson u. Ballantyne
Technisches Le	eberöl	gelb	0,65-1,18	
7,	" englisches	gelbrot	2,62	
? <b>?</b>	" "		0,6-0,78	Lewkowitsch
	" neufundländ.	"	1,50	Thomson u.
"	,, notifulational	"	2,00	Ballantyne
Thunfischleber	öl	braun	1,0—1,8	Fahrion
23		"	1,82-2,68	"
Sejleberöl .			6,52	Mann
Lengleberöl .		_	2,23	Bull
Schellfischleber	röl	_	1,1	Lewkowitsch
	öl (mittels Dampf		mit alkohol.	
	gewonnen) .		14,4-21,5	Bull
<b>&gt;&gt;</b>			1,3-2,6	Bull u. Sörvig
<i>"</i>			2,85	77 77 77
Natürliches Mo	edizinalleberöl	hellgelb	1,85-2,65	Bull u. Lillejoro
uv u una material tree Alah.	" blankes	gelb	2,15-2,22	" " "
Braunblankes,	•	5010	3,45-7,83	
LI WILL DIGITACO,	COMMISSION	Í.	10,10	1 22 23

		Farbe	Unverseif- bares %	Autor
Braunes Leberöl			7,46—7,89	Bull u. Lillejord
Medizinaldampfleberöl		hellgelb	0,61	Fahrion
"		fast farblos	0,64	"
77		hellgelb	0,98	"

Die in Leberölen gefundenen Basen werden als Zersetzungsprodukte des Zellgewebes der Lebern angesehen. Heyerdahl fand in rohem Medizinalöl geringe Mengen von Ptomainen und Trimethylamin. Nach Gautier und Morgues enthalten die braunblanken Dorschleberöle etwa  $0.035-0.050^{\circ}/_{0}$  organische Basen, und zwar Butylamin, Isoamylamin, Hexylamin, Dihydrolutidin von den flüchtigen und Morrhuin  $C_{19}H_{27}N_3$  und Asellin  $C_{25}H_{32}N_4$  von den nichtflüchtigen Basen, ferner die stickstoffhaltige Morrhuinsäure  $C_{9}H_{15}NO_{5}$ . Die färbende Substanz im Dorschleberöl gehört nach Salkowski zu den Lipochromen.

Als sekundäre Produkte werden auch die in den Leberölen enthaltenen eiweißähnlichen Körper angesehen. Unger isolierte aus dem Dorschleberöl Substanzen, in denen die Albuminate mit geringen Mengen Eisen, Mangan und Phosphorsäure chemisch verbunden waren. Gautier und Morgues isolierten eine lecithinähnliche Substanz, die bei der Verseifung Phosphorsäure, Glyzerin und Morrhuinsäure liefert.

Das Dorschleberöl zeichnet sich nicht nur allein durch die Mannigfaltigkeit der organischen Substanzen, sondern auch durch die Anzahl der anorganischen Verbindungen. Es finden sich in diesem geringe Mengen Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphorverbindungen nebst schwefelsauren und phosphorsauren Salzen von Kalk, Magnesia, Natron. De Jongh fand im Dorschleberöl folgende Werte für Kalk:

in braunem Öl . . . 0,0817% CaO , braunblankem Öl . . 0,0678 , , hellem Öl . . . . 0,1515 , ,

Die von verschiedenen Autoren im Dorschleberöl gefundenen Jodmengen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

							. Jod %	Autor
Hell	•						0,020	Andrès
Gelb	•		•	•	•	٠	0,031	,,
	•						0,001380,0434	Standford
	-	-					0,0002	Heyerdahl
Braun		nke	S	•			0,0406	De Jongh
Helles	•	•	•	•	•	•	0,0374	,,

Diesen geringen Jodmengen wurde früher die therapeutische Wirkung des Dorschleberöls zugeschrieben. Die günstige Wirkung wird aber jetzt auf die im Öle enthaltenen Fettsäuren zurückgeführt. Die leichte Spaltung und Verdaulichkeit des Dorschleberöls sollen durch die eigentümliche Konstitution seiner Fettsäuren bedingt sein. He yerdahl erklärt das durch manche Medizinöle verursachte Aufstoßen durch die Anwesenheit von Oxyfettsäuren, deren Bildung er dadurch zu verhindern sucht, daß er das Ausschmelzen der Leber im Kohlensäurestrome vornimmt.

Beim Nachweis von Verfälschungen im Medizinaldorschleberöl richtet man gewöhnlich das Augenmerk zuerst auf das Unverseifbare. Die Menge des Unverseifbaren darf in der Regel 1,5% nicht überschreiten, größere Mengen deuten auf einen Zusatz anderer ähnlicher Leberöle, wie des Haifischleberöls mit seinem hohen Walratgehalt oder des Sejfischleberöls von Gadus merlangus, das oft als Dorschleberöl verkauft wird. Der Nachweis von Leberölen anderer Gadusarten ist bedeutend schwieriger, da die von Sörvig und Bore ausgeführten Analysen von Leberölen verschiedener Gadusarten eine auffallende Ähnlichkeit der Öle unter sich zeigen.

Reines Dorschleberöl in Chloroformlösung gibt auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zuerst eine violettblaue Färbung, die in eine Purpurfarbe, hierauf in eine bräunlichrote und dann in eine tiefbraune Färbung übergeht. Diese Farbenreaktion rührt nicht nur vom Cholesterin, her, sondern auch von den Lipochromen und den Fettsäuren des Dorschleberöls. Ranzige Dorschleberöle, sowie auch andere ranzige Leberöle geben nicht die violettblaue Farbe, sondern die rote sofort. — Zerreibt man 10 Tropfen reines Dorschleberöl mit 1—2 Tropfen rauchender Salpetersäure auf einem Uhrglase zusammen, so erhält man eine feurigrosa Färbung, die nach ein paar Minuten in Zitronengelb übergeht (Kremel), Bull erhielt bei einem reinen Dorschleberöl eine schmutzige, bräunlichgelbe Färbung als Endreaktion; Sejleberöl wird zuletzt intensiv braungelb.

Mineralöle werden im Dorschleberöle durch die Bestimmung der Verseifungszahl und des Unverseifbaren, sowie durch die Untersuchung des letzteren nachgewiesen. Pflanzliche Öle werden am besten durch die Phytosterinazetatprobe nachgewiesen; auch die Jodzahl kann einen Fingerzeig geben, wenn die Verfälschung mit Ölen von niedrigeren Jodzahlen als 120 stattgefunden hat. Beim Leinöl kann die Verfälschung mittels der Hexabromidprobe festgestellt werden, die Jodzahl versagt.

Zum Nachweis von zugesetztem Jod in Form von Salzen im Dorschleberöl wird dieses mit Wasser oder Alkohol ausgeschüttelt und durch die üblichen Reagenzien identifiziert. Das im Dorschleberöl vorkommende Jod kann auf diese Weise nicht nachgewiesen werden; es geht weder beim Ausschütteln mit Wasser oder Alkohol, noch bei der Verseifung in Lösung über, es ist im Dorschleberöl in organischer Bindung enthalten. Für dessen Bestimmung verseift man das zu untersuchende Öl mit Ätznatron, fügt Salpeter hinzu, verdampft das Gemisch zur Trockne und

# Charakteristika einiger Fisch-

			Glyze-
	Spezifisch Gewicht bei 15°	seifungs-	Jodzahl
Dampfleberöl	0,9270	185,1	161,9
Natürliches Medizinalöl, hell I	0,9262	185,6	159,3
Natürliches Medizinalöl, hell II	0,9245	184,8	156,3
Brosmenleberöl	0,9264	185,05	154,6
Saileberöl	0,9300	185,9	180,6
Eishaileberöl (B)	0,9165	153,0	131,4
" (O)	0,9182	150,4	125,8

# Charakteristika ver-

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Verseifungs- zahl
0,9163	161
0,9186	164,7
0,9105-0,9130	146,1-148,1
0,9156-0,9177	163,4-163,5
0,9158	157,2
0,925	177—181
1	186,1
	'
	183,7—189
0.9231	181,6
1	184,1
1	180,4
0,0222	185,4—187,8
	186,3—187
0.0000	1
1	188,8
	193
0,9318	191,2
0,9307	185,4
	Gewicht bei 15°C  0,9163 0,9186 0,9105—0,9130 0,9156—0,9177 0,9158 0,925 0,9272 0,9254—0,9268 — 0,9231 0,9200 0,9222 — 0,9298 0,934 0,9318

<sup>1)</sup> Laemargus microcephalus. 2) Gadus virens. 3) Molva vulgaris. 4) Brosmius

leberöle nach Bull und Koch

ride		Gesar	nte Fettsä	uren	Fettsäuren der ätherunlöslichen Bleisalze			
Unverseif- bares (KOH)	Äther- unlösliches Bromid %	Äther- unlösliches Bromid %	º/o	Schmelz- punkt °C	°/o	Schmelz- punkt ° C	Jodzahl	
0,87	45	39	95,72	26,5	13,25	49	9	
0,71	47,1	38	95,14	25,0	11,53	49,7	9,5	
0,60	40	35,4	95,12	25,2	11,86	50	10,2	
1,02	40,4	36	95,34	29,2	16,00	50	8,6	
0,76	64	51	95,70	31,0	18,4	51	7,1	
13,2	20	16,7	92,06	20,9	4,12	46,5	12,6	
13,65	15,1	13,9	92,51	20,0	4,48	46,5	13,0	

# schiedener Fischleberöle

Jodzahl	Unverseif- bares (KOH)	Reichert- zahl	Aze- tyl- zahl	Heh- ner- zahl	Säurezahl	Autor
114,6	10,2			86,9		Lewkowitsch
116,6	15,06					Mann
111,9—114,9				_	2,6-6,2	Bull u. Lillejord
128,3-136,5	1				0,88-1,5	27 27 27
90				_		Eitner
123-137					1,26-1,68	Kremel
139,1	6,52	0,7			2,7	Mann
162,2					7,2-21,6	Bull u. Lillejord
162,4-177,9	0.70-0.86	0.38 - 0.52				Bull u. Bore
122,8	6,44	0,7			0,58	Mann
132,6					10,9	Bull u. Lillejord
130,1	4,92	1,9			0,26	Mann
152,2—162,4		,				Bull u. Bore
177,5—187,7	1	1 .		_		29 27 29
154,2	1,1			93,3		Lewkowitsch
179						Liverseege
160	2,42	1,1	_	_	5,3	Mann
157,3		0,97	10.6	94,7		Lewkowitsch
155,9	1-1,8			1	0,2-34	Fahrion
	1,0	1	1	1 - 7	1	

brosme. 5) Gadus Aeglefinus. 6) Raja batis. 7) Thynnus vulgaris.

bringt die Masse in eine Nickelschale und erhitzt mit kleiner Flamme, bis die verkohlte Masse weiß geworden ist. Die Asche wird dann in heißem Wasser gelöst, filtriert, das Filtrat mit einem Überschuß von verdünnter Schwefelsäure versetzt und dann mit 10—15 ccm Schwefelkohlenstoff gut durchgeschüttelt, wobei das in Freiheit gesetzte Jod in den Schwefelkohlenstoff übergeht.

Zur quantitativen Bestimmung verfährt man in der Weise, daß man die erkaltete Aschenlösung in einem Scheidetrichter mit Natriumnitritlösung und Schwefelsäure versetzt und mit Chloroform ausschüttelt, das sich sofort violett färbt. Die Chloroformschicht wird abgelassen, das Chloroform mittels eines Luftstromes verdunstet, das zurückgebliebene Jod in einer 10 prozentigen Jodkaliumlösung oder in Alkohol gelöst und mit einer titrierten Natriumthiosulfatlösung unter Zusatz von Stärkekleister titriert.

Bei größeren Jodmengen kann man auch gewichtsanalytisch verfahren, indem man das nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückgebliebene Jod in Alkohol löst und mit einer Lösung von Silhernitrat in ½ Volumen Wasser und 4 Volumen Alkohol versetzt, wobei Silberjodid ausfällt, das man durch ein getrocknetes und gewogenes gehärtetes Filter filtriert, mit etwas Wasser und Alkohol auswäscht und nach dem Trocknen wägt. Ist das Filtrat trübe, so filtriere man nochmals, bis es vollständig wasserklar abläuft. 1)

Diese Methode kann auch zur Trennung des Jodes von Chlor und

Brom dienen, da das Silberjodid in Ammoniak unlöslich ist.

Verwendung. Dorschlebertran ist ein sehr geschätztes Heilmittel; seine besseren Sorten werden bei verschiedenen Krankheiten zur Hebung der Ernährung und des Kräftezustandes des Körpers vielfach verwendet. Seines unangenehmen Geschmackes und Geruches wegen wird der Medizinallebertran oft mit einem Geschmacks- und Geruchskorrigens versetzt. So existiert im Handel ein mit Kohlensäure unter Druck gesättigtes Dorschleberöl, der sogenannte Brauselebertran, ferner eine Lebertranemulsion. Die einfacheren Sorten des Lebertrans werden in den Gerbereien und in verschiedenen anderen Fabrikationsbetrieben, in Rußland zur Herstellung von Seife verarbeitet.

(Charakteristika einiger Fischleberöle nach Bull und Koch sowie Charakteristika verschiedener Fischleberöle s. Seite 344 und 345.)

#### 3. Trane

#### Robbentran

Huile de phoque. — Seal oil. — Olio di foca

Vorkommen. Zur Gewinnung des Robbentranes dient der Speck verschiedener Arten von Robben wie:

Phoca vitulina, gemeiner Seehund = Meerkalb, der sich in der Ostsee und Nordsee und im Weißen Meere aufhält.

<sup>1)</sup> Noch nicht veröffentlichte Methode des Verfassers.

Phoca groenlandica, grönländischer Seehund, findet sich bei Grönland, Kamtschatka, Labrador und Island.

Phoca lagura, Hasenschwanzrobbe, die an der Küste von Neufundland gefangen wird.

Phoca caspica, Kaspischer Seehund, lebt in dem Kaspischen Meere, in dem Aral- und Baikalsee.

Darstellung. Die vom Fell abgetrennten Speckseiten werden in besonders zu diesem Zwecke errichtete hohe Behälter gebracht und sobald sie mit Speckseiten gefüllt sind, wird der Tran durch den Druck der darüber liegenden Massen auf die unteren ausgepreßt und fließt in ein Reservoir. Das freiwillige Ausfließen dauert 2—3 Monate und der in den ersten Tagen ausgeflossene Tran stellt ein fast geruchloses, helles Öl dar. Mit der Zunahme der Fäulnis fließt ein rötlichgelber Tran, dessen Farbe später immer dunkler wird, um zuletzt dunkelbraun zu werden und den unangenehmen und widerlichen Geruch und Geschmack der Fäulnisprodukte anzunehmen. Der in den Behältern bleibende Rückstand wird dann in großen eisernen Kesseln mit Wasser ausgekocht und als gekochter Tran in den Handel gebracht.

Eigenschaften. Entsprechend der Gewinnung finden sich im Handel vier Sorten von Robbentran — wasserheller, strohgelber, gelber und brauner Robbentran.

Die Robbentrane sind in Weingeist sehr wenig löslich, in Äther lösen sie sich in gleichem Volumen. Unterhalb + 5°C scheiden einige Stearin ab, andere erstarren erst bei — 2 bis — 3°C zu einer festen Masse. In frischem Zustande reagieren die Robbentrane ganz schwach sauer, die Azidität nimmt mit dem Alter zu.

(Physikalische und chemische Konstanten des Robbentranes siehe Seite 348.)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Robbentranes

·									
Erstarrungs- punkt	Schmelz- punkt °C	Neutralisations- zahl		chungs- nent bei	Autor				
5,5—15,9 (Titer)					Lewkowitsch				
17	14	196,5	20	74 (					
13-44		196—198	35	62,3	Schneider und				
			20 74,1		Blumenfeld				
	_	- 11	35	64,3					
	22-23	190,4-196,0		`	Chapman und Rolfe				
	_		40	49,7	Liverseege				

Zusammensetzung. Auch bei den Robbentranen gilt die Regel, je dunkler die Farbe, desto höher der Gehalt an freien Fettsäuren.

Robbentranes
des B
Konstanten
chemische
nnd
Physikalische

	Andrews Andrews	Autor	Management of the six	Kremel	Bull		Chapman u.	Rolle	Rallantune	A 11 cm	Allen	7.	T.awkowitsch	Fahrion	Jean	Pearmain	Dowzard	Stoddart,	Deering.	Liverseege	, ,
	ı, iii	Butter- efrakto- meter		1			1						l	1	1	1	1	1		72,7	40 64,0
	sexpor		b. °C				I				1		-	1	1	1	1	1		25	40
ntranes	Brechungsexpon. im	Oleore- frakto- meter	Del 22°C	-	1			1					1	1	15	36	32	1		1	
s Robbe	Bromide der	Glyze- ride	%	19,8 bis 27,54 bis	19,9 27,92 27,4 bis 34,41 bis	35,5	-	1								1	1	1			1
Physikalische und chemische Konstanten des Robbentranes	Bromi	Fett- süuren	9/0	19,8 bis		30,7	.	1		}					1		1				
konsta	Unver-	s ,č	10/		0,6 bis	0,65	.	0,38	bis 0,5					0,79		1					
iische k		Meiglsche probe Zahl	١	[	1		1	212 bis	529	9.5	}		-			1	1	1	-		1
nd chen	Potohont	Meißlsche Zahl		1	1		0,07 bis 0,22	.		1			1	1			1	1		1	1
ische u		Helmer- zahl	The state of the s	95,45	94,7 bis	95,46	92,8 bis 94,2	.			1			96,36	1	1				1	1
hysikal		Jodzahl	-!!-	127 bis	148,2 bis	159,4	90,7 bis 129,5 bis 92,8 bis 141, 94,2	142,2 bis	152,4	1	1		117,7	146,2			1			1	
14	Ver-	seifungs- zabl		178 bis	183,9 bis	190,5	190,7 bis 196,3	189,3 bis	192,8		1		188,5	1	1	1	- 00	198 DIS	3		
	Spezifisches	Gewicht		0,925	0,9249 bis 183,9 bis 148,2 bis 94,7 bis	0,3210	0,9249 bis 19 0,9263 1	15,5 0,9244 bis 189,3 bis 142,2 bis	0,9261	0,8733	0,924 bis	0,929		1		1					-
ľ	<i>52</i>	bei O		15	15		97	15,5	6	က် ကိ	16,5				1						<u> </u>

Folgende Tabelle bringt den Gehalt an freien Fettsäuren und zugleich unverseifbaren Bestandteilen in verschiedenen Sorten von Robbentran.

	Freie Fett- säuren (auf Ölsäure berechnet)	Unver- seif- bares	Autor				
	1,95		Deering				
	2,01	_	. <b>"</b>				
Kalt geschlagen, hell	1,80	0,5	Thomson u. Ballantyne				
Mit Dampf dargestellt, hell	1,46	0,38	2) 1) 2)				
Braun	8,29	0,42	, ,, ,, ,,				
Norwegisch	7,33	0,51	וי וי				
Nordisch	3,2	1,05	Bull				
Wasserhell	0,98-1,13		Chapman und Rolfe				
Gelb	1,41		27 27 27				
Hellbraun	4,09		ני יינ				
Dunkelbraun	19,95		, ,, ,,				

Die Fettsäuren des Tranes bestehen aus den Glyzeriden der Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Hypogäasäure nebst sehr geringen Mengen Buttersäure, Baldriansäure. Ljubarsky¹) fand im Trane des kaspischen Seehundes 17 º/o Palmitinsäure und Stearinsäure und 83 º/o flüssige Fettsäuren, die aus Ölsäure und Hypogäasäure bestehen, da sie bei der Oxydation ein Gemisch von Dioxypalmitinsäure und Dioxystearinsäure liefern. Bull fand in zwei Proben eines nordischen Robbentranes 7,8 und 12 º/o Fettsäuren mit den Jodzahlen 306 und 330. Die von Walker und Warburton, sowie von Bull gefundenen Mengen ätherunlöslicher Fettsäurebromide deuten auf stark ungesättigte Fettsäuren hin. So erhielten erstere in einem Tran 27,54 bis 27,92 º/o ätherunlöslicher bromierter Glyzeride, deren Fettsäuren 19,8 º/o unlöslicher Bromide lieferten.

Die besten Sorten der Robbentrane werden als Brennöl in Leuchttürmen verwendet. Dieses Öl dient oft auch zur Verfälschung des Lebertranes; dies gelingt aber nicht immer, da die beiden Öle sich nach längerer Zeit entmischen.

#### Walfischtran

Huile de baleine. - Whale oil. - Olio di balena

Vorkommen. Zur Gewinnung von Walfischtran wird der Speck, zuweilen auch das Fleisch und die Knochen verschiedener Arten von Walen der Gattung Balaena verwendet, wie z.B. von Balaena mysticetus = dem grönländischen Walfische, der den Nordseetran des Handels liefert; Balaena australis = etwas kleinerem süd-

<sup>1)</sup> Ljubarsky, Journ. for Chem. 26 (1898).

lichem Walfisch, von dem der Südseetran des Handels erhalten wird; ferner Balaenoptera longimana = Finnfisch, 25-30 Meter lang, und Balaenoptera borealis = Schnabelfinnfisch, dem längsten

aller Tiere, der eine Länge von 33-34 Meter erreicht.

Darstellung. Die Verarbeitung der gefangenen Walfische geschieht entweder an Bord des Schiffes selbst, das für diesen Zweck speziell eingerichtet ist und als Speicher für die ganze Menge des gewonnenen Öles dient, oder in den Fettschmelzereien in Finnmarken oder auf den Lofoten. Die vom gefangenen Walfische losgeschnittenen schweren langen Speckstreifen werden in Zerkleinerungsmaschinen in kleine Stücke geschnitten, in schmiedeeiserne Schmelzgefäße befördert und durch Einleiten von Dampf einige Stunden stark gekocht, wobei das Öl an die Oberfläche steigt. Oder die klein geschnittenen Speckstreifen werden in Fässern mit Siebböden in die Seehäfen gebracht. Während des Transportes findet eine Zerstörung des Zellgewebes des Specks statt und ein Teil des Tranes fließt von selbst aus; die rückständigen zelligen Speckmassen werden in Transiedereien ausgeschmolzen.

Die zerkleinerten Knochen werden mit Wasser ausgekocht und man erhält einen Tran, der sich nach der Qualität der Knochen richtet. Die Knochen werden auch mit in Stücke geschnittenem Fleisch gemeinsam in einem Digestor mit Dampf von etwa drei Atm. behandelt.

Eigenschaften. Man unterscheidet im Handel fünf Sorten Walfischtran. Das im Handel als "Walöl Nr. 0" bekannte ist das Öl, das vom Speck bei der niedrigsten Temperatur erhalten wird; es hat eine hellgelbe Farbe und einen nur schwachen Fischgeruch, es enthält nur eine geringe Menge von freien Fettsäuren. Das bei weiterem Kochen ausfließende Öl stellt die zweite Sorte dar "Walöl Nr. 1", das etwas dunkler ist und einen ausgesprochenen Fischgeruch hat. Das "Walöl Nr. 2" stellt den aus dem Rückstande der Schmelzkessel erhaltenen Tran dar; es ist braun von stark ausgesprochenem Fischgeruch und einer beträchtlichen Menge freier Fettsäuren. Der von den Knochen und dem Fleisch gelieferte Waltran "Walöl Nr. 3" ist noch dunkler, übelriechend und enthält größere Mengen von freien Fettsäuren. "Walöl Nr. 4", der aus bereits teilweise zersetztem Fleisch gewonnene Tran, ist sehr dunkel, von einem widerwärtigen Geruch und einer beträchtlichen Menge freier Fettsäuren.

Der Walfischtran beginnt schon bei 10°C Kristalle abzuscheiden, die sich mit abnehmender Temperatur vermehren, und scheidet bei -2  $^{\circ}$  C fast alles Stearin mit wenig Walrat ab. 1 Teil Tran löst sieh in 105 kaltem Alkohol; 2 Teile heißen Alkohols lösen 5 Teile Tran. Der dunkle Finnfischtran zeigt die Eigentümlichkeit, sich mit Alkohol fast zu gleichen Teilen zu einer klaren Lösung zu mischen; die Mischung scheidet sich aber bald in Tran und eine alkoholische Tranlösung, so daß 10 Teile Alkohol 4 Teile Tran lösen. Beim nochmaligen Mischen derselben Flüssigkeit bleibt die Mischung trübe und klärt sich später in die ursprünglich angewandten Volumen Tran und Alkohol, wobei letzterer

etwas Stearin und Walrat enthält.

Physikalische und chemische Konstanten des Walfischtranes

	Autor			-	Allen		Bull u. Lillejord	t t t	t t			"""		Lewkowitsch	Henner u. Mitchell	Bull and Koch	2 2	,	Schweitzer und	Lungwitz	Dobb	Archbutt	Jean	Thomson und	Ballantyne	— Deering	Liverseege		Pearmain
Brechungsexponent im	Butter-	retrakto-	meter	1					1					-			ļ		-			1				1	65 bei 25 °C	56 bei 40°C	-
Brechungs	Oleo-	refrakto-	meter			1	-		1	ı				1	1							1	+30.5	1			-		+ 45-48
le der	Glyze-	ride	%	1		1	1					1	4	16,0	25	1	10,3 bis 12,6 bis	21,4	1		1		1						
Bromide der	Fett-	säuren	%			1								12,4	1	27,81	10,3 bis	20,6	İ		1	1	1	1		1			•
Thyer-	seif-	pares	0/0	l		1	1,75	1,46	2,11	$2,36  \mathrm{bis}$	3,4	1,89 bis	3,22	-	İ	1	1		-			1				1			1
-91	nmen	sM J	သ •	16			1		1	1					{	1	1				85 - 86	92	19	1					
	Reichert-	zahl					ļ	1	1	1		-	,	0,7-2,04	1	1	1		1		1		ı	1	-	1			
	Hehner-	zahl				1	1			1				93,5	1	1	93,58 bis	96,18			1	1	1	1		1			
	Jodzabl			1			127,4	136,0	117,4	21 bis 89—104		0 bis 113,2 bis	125,3	1		146,55			121,3 bis	127,7	1	-	l	110,1		-			1
	Ver-	zahl		188,5 bis	224,4	1	201,6	183,1	185,0	18,21 bis	188,6	160 bis	185,9	188,5	·	192,58	1		187,9 bis	194,2	1		1	188.8	•	193,1	•		1
	Spezifisches Gewicht			0.9307, 188		0.8725	0.9268	0,9257	0,9234	0.9162 bis 18,	0,9206	0,9214bis	0,9272		1	0.9254			15.5 0.9221 bis 187,9 bis 121,3 bis	0,9225	. 1	1	1	0.9193		***************************************			1
	Spez	5	bei oc	70		66-86	12	10	15			15		l	1	15.5			15,5		1	1		70	,	-	_	1	

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Walfischtranes

Spezi- fisches Gewicht bei 100°C	Erstarrungs- punkt	Schmelz- punkt	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Refraktion im Butterrefraktom. bei 40°C	Autor
0,8922				: ! !		Archbutt
	22,9—23,9 (Titer)					Lewkowitsch
		27		i —		Jean
		14-15			- )	
		16	130,3—132,0		[	Schweitzer u.
		16,2		-	- (	Lungwitz
	_	18			<u> </u>	_
	<u></u>			147,7		Clapham
		·		_	43,3	Liverseege

Zusammensetzung. Die chemische Zusammensetzung der Fettsäuren des Waltranes ist noch nicht in genügender Weise untersucht worden; es liegen folgende Angaben über die Fettsäuren vor:

Spezifisches Gewicht bei 100 ° C

Von den festen Fettsäuren isolierte Bull nur die Palmitinsänre, von den ungesättigten Säuren erhielt er außer einer Säure von der Zusammensetzung  $C_{17}H_{32}O_{2}$ , Margarolsäure genannt, Erukasäure, Gadoleinsäure und Ölsäure. Ferner isolierte Bull aus dem Südwaltran  $19.5\,^{0}/_{0}$  Fettsäuren mit der Jodzahl 251-315.6, während andere Waltransorten nur  $4.3-8.8\,^{0}/_{0}$  dieser Fettsäuren mit den Jodzahlen 226-300 gaben.

Die Jodzahl der Waltrane hängt von der Menge des im Trane enthaltenen "Stearins" ab. Bull stellt die Jodzahl der Öle in Abhängigkeit von der Walart resp. der Ernährung der Fische und teilt diese in:

- 1. Planktonwale (Biskayerwal, grönländischer Wal, Blauwal, Seiwal),
- 2. tintenfischjagende Wale (Entenwal, Cachelot, Grindewal),
- 3. fischjagende Wale (Finnfisch, Delphine).

Erstere unterscheiden sich von den letzteren dadurch, daß sie Öle mit enorm hohen Jodzablen liefern, da ihre Hauptnahrung aus dem Krebs Calanus finmarchicus besteht, der große Mengen eines intensiv rot gefärbten flüssigen Wachses enthält.

Auch die Menge des Unverseifbaren hängt von der Qualität des Walfischöls ab; je geringer die Qualität des Tranes ist, desto größer ist die Menge des Unverseifbaren.

Unversei	fhares	im	Walfischtrane
OH FOI BOL	ID WILLS	1111	Warred Chorage

	0/6	Autor
Gelblich-rot	0,65 1,26 1,37 1,22 0,923,72 1,43,4	Fahrion " Thomson u. Ballantyne Lewkowitsch Bull

Der Nachweis von Harzöl im Walfischtran geschieht durch Bestimmung des Unverseifbaren. Den Waltran von anderen Tranen z. B. Robbentran zu unterscheiden ist schwer, da die beiden Trane einander sehr ähnlich sind. Die Verfälschung wird durch Geruch und Geschmack erkannt.

Bull gibt einige Charakteristika für verschiedene Sorten von Waltran, die in folgender Tabelle zusammengestellt sind.

	Spezi- fisches Gewicht bei 15°C	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Unverseif-
Echter Südwaltran, amerikanisch	0,9257	0,56	183,1	136,0	1,46
	0,9181	0,86	188,6	104,0	2,36
Raffiniert, Glasgow	0,9214	1,40	184,7	113,2	2,33
Grönländischer Waltran, raff., amerikanisch	0,9234	1,9	185,0	117,4	2,11
Roher, heller Waltran, amerikanisch	0,9222	2,5	183,9	127,4	1,37
Waltran Nr. 2, roh, Finnmarken	0,9182	3,6	188,3		3,30
Gelber Waltran, raffin., Glasgow	0,9232	10,6	185,9	110,0	1,89
Waltran Nr. 3, raffiniert, Finnmarken	0,9162	26,5	185,7	96,0	2,42
Brauner Waltran, raffiniert, Glasgow .	0,9272	37,2	160,0	125,3	3,22
Waltran Nr. 4, roh, Finnmarken	0,9205	58,1	182,1	89,0	3,40
Dunkler Waltran, raffiniert, Glasgow .	0,9170	98,5	178,3	103,1	3,03

### Delphintran

Huile de dauphin. — Dolphin oil, Blackfish oil. — Olio di delfino

Vorkommen. Der aus dem Speck von Delphinus globiceps = Grind oder schwarzem Delphin erhaltene Delphintran ist blaßgelb, hat einen starken fischartigen Geruch und reagiert im frischen Zustande fast neutral. Der Temperatur von  $+5^{\circ}$ C bis  $-3^{\circ}$ C ausgesetzt, scheidet der Delphintran Walrat, in seinem Hauptbestandteile Cethylpalmitat aus. Bull¹) fand unter den flüssigen Fettsäuren des Körperöles 14,3 % einer Säure, die die Jodzahl 285,5 und Neutralisationszahl 313,2 hatte, woraus sich etwa 4,7 % Valeriansäure und 9,6 % einer stark ungesättigten Säure berechnen läßt; ferner fand er 2,01 % Unverseifbares.

Durch einen hohen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren zeichnet sich der Kinnbackentran (Blackfish oil), der aus dem weichen im Kopfe und in den Kinnbacken des schwarzen Delphins enthaltenen Öl gewonnen wird, aus. Dieses Kinnbackenöl ist strohgelb, dünnflüssig, klar und von nicht unangenehmem Geschmack; es wird als geschätztes Schmieröl für feine Maschinen, wie Uhren, Schreibmaschinen usw. verwendet.

Physikalische und chemische Konstanten des Delphintrans

			: -	ezifisches Fewicht	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- zahl	Hehnerzahl	ref		,	echungs- xponent	Autor
Körperöl			15	0,9256	203,4	126,9			_		_		Bull
"	•	•			197,3	99,5	5,6	93,07		_			Moore
"	•	٠	-		-				15	67,7	15	1,4708	Utz
"	•		_		_					63,6	<b>2</b> 0	1,4682	22
Kinnback	en	löl		! —	290	32,8	65,92	66,28					Moore

Bull und Sörwig fanden in den von ihnen untersuchten Ölen aus dem Speck des Schwertfisches, Orca gladiator, folgende Werte:

	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Reichertzahl
Bauchspeck	0,63	211,9	86,4	13,8
	0,78	208,5	91,7	12,1
	0,89	257,8	63,3	43,7

<sup>1)</sup> Bull, Chem. Ztg. 1899, 1044.

#### Meerschweintran

Braunfischtran. — Huile de morsouin. — Porpoise oil. — Olio di porco marino

Vorkommen. Dieser Tran wird aus dem ganzen Leibe des Meerschweines oder Braunfisches, Delphinus phocaena = Phocaena communis, durch Auskochen gewonnen.

Eigenschaften. Der Meerschweintran ist blaßgelb bis braun, hat einen sardellenartigen Fischgeruch, verliert diesen beim Stehen an der Luft und dunkelt dabei nach. In frischem Zustande reagiert der Tran neutral, beim Stehen an der Luft zeigt er saure Reaktion.

Physikalische und chemische Konstanten des Meerschweintranes

					Ge	Spezifisches Gewicht bei ° C		Jodzahl	Reichertzahl	Helmerzahl	e Maumené- O probe	Autor
Körperöl			•	•	15,5	0,9256	216 bis 218,8		11-12		50	Allen
;;					15	0,9258	195	119,4				Bull
1)					16	0,937			<del> </del> —			Chevreul
21					99	0,8714						Allen
77					_		23,45				-	Steenbuch
Kinnbacke	nö	l (:	filt	r.)	15	0,9258	269,3	21,5				Bull
77			"				253,7	49,6	47,77	72,05		Moore
77			"				272,3	30,9	56,00	68,41		22
27			1)			3			65,8			Steenbuch
77	(ι	m	filt	r.)			143,9	76,8	2,08	96,5		Moore

Zusammensetzung. Der Meerschweintran besteht aus den Glyzeriden der Valeriansäure, die Chevreul zuerst entdeckte und "acide phocenique" nannte, der Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure und Physetölsäure.

Man unterscheidet zwei Sorten Meerschweintran — das Körperöl und das Kinnbackenöl; ersteres ist hellgelb, letzteres zeichnet sich durch die beträchtlichen Mengen flüchtiger Fettsäuren und Fettalkohole aus, sowie durch seine leichte Löslichkeit in Alkohol, und kann auf solche Weise vom Körperöl getrennt werden. Bull isolierte in einer Probe Kinnbackentran 16,4% Unverseifbares und 21,1% einer Säure mit der Neutralisationszahl 367,8 und der Jodzahl 31,3. In einem Körperöl fand er 3,7% Unverseifbares und 19,48% Fettsäuren mit der Jodzahl 322,5 und der Neutralisationszahl 191,4. Ähnlich anderen Kinnbackentranen entwickelt auch dieser beim Versetzen mit Natriumalkoholat den intensiven Geruch von Valeriansäureester. Dieses Öl dient als Schmiermittel für Uhren und feine Maschinenteile.

### b) Öle der Landtiere

#### Ochsenklauenöl, Rinderfußöl

Huile de pieds de boeuf. — Neats foot oil. — Olio di piede di bove

Darstellung. Zur Gewinnung des Ochsenklauenöls werden die Rinderfüße in einem Kessel über freier Flamme ausgekocht oder mit Wasserdampf unter Druck behandelt. Nach längerem Kochen läßt man die Flüssigkeit stehen, wobei sich das Öl ausscheidet, das dann abgeschöpft wird. Beim Stehen scheidet das Öl nach einiger Zeit halbflüssiges Fett ab, das von dem flüssigen Fett durch Dekantieren getrennt wird.

Das beste Öl wird in der Weise erhalten, daß man die sorgfältig gereinigten Rinderfüße der Sonne aussetzt oder in gelinder Wärme längere Zeit stehen läßt, wobei das Öl freiwillig ausfließt, das man in Gläsern an kühlem Orte zur Klärung wegstellt.

Eigenschaften. Das Ochsenklauenöl ist in frischem Zustande eine hellgelbe geruchlose Flüssigkeit von einem eigenartigen, wenig hervortretenden milden Geschmack, die sich sehr lange hält, ohne ranzig zu werden.

(Physikalische und chemische Konstanten des Ochsenklauenöles s. Seite 357.)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Ochsenklauenöles

Spezifisches Gewicht	Er- starrungs- punkt	Titertest	Schmelz- punkt °C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Autor
100 0,8742 bis 0,8880	26,1		28,5 bis 29,2	200,6 bis 201,1	74,5 bis 75,8	Coste u. Parry
100 0,8713 bis 0,8749	<u>.</u>	Managed No. and		202,9 bis 206,3	63,6 bis 77	Coste u. Shelbourn
	F	Manage share	29,8 bis 30,8		61,98 bis 63,26	Jean
- :	•	26,1-26,5	_			Lewkowitsch
	16-26,5				66,3 bis 69,5	Gill u. Rowe

Zusammensetzung. Das Ochsenklauenöl besteht aus den Glyzeriden der Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure; es enthält etwa 80% Triolein und ca. 20% Tripalmitin und Tristearin; stärker ungesättigte Säuren kommen nicht vor, da Coste und Shelbourn unter den Oxydationsprodukten der flüssigen Fettsäuren nur Dioxystearinsäure fanden. Der Gehalt an freier, auf Ölsäure berechneter Fettsäure schwankt zwischen 0,75 bis 3,5%0; die Menge des Unverseifbaren beträgt 0,12 bis 0,65%0.

Physikalische und chemische Konstanten des Ochsenklauenöls

		Autor		Allen		F	Jean	Coste u. Parry	Coste u. Shelbourn	Schädler	Holde u. Stange	Lewkowitsch	Stilwell	Wilson	Archbutt	Gill u. Rowe	Harvey	Pearmain
enois	Dacohunge	index		I			ı		1,4681			1			1	İ	1,4677 bis Harvey	1,4687
senkian	RefraktomAnzeige	im Butter- im Oleo- refraktom. refraktom.	bei 20 ° C   bei 22 ° C	I	1		-3 bis -4	1	1	1	1					١	1	-1 bis -3
aes oen	Refrakton	im Butter- im Oleo- refraktom, refraktom	bei 20 ° C				1		64,2	1					1	ļ		
stanten	Moumoné		٥,				47—48,5	56—58		1	-			1	43	42,2—49,5		İ
W O D	-դ լղթշ	tedoie <i>i</i> Sedosla	I ioM		1				1,0	-				1	1	1	1	l
nemische		Hehnerzahl		Ī				95,3—95,5	95,2	I	1		1		I	1	1	1
cne una c		Jodzahl			١			65,2—72,4	70		66—77,6	69,3-70,4	1	70-70,7	1	66—72,9		
Physikalische und chemische Aonstanten des Uchsenklanenois		Verseifungs- zahl		•	ļ		1	195,5—197,4 65,2—72,4 95,3—95,5	197,1	1	194 - 199	194,3		1	J	***************************************	j	I
	-sgr tz	-rA turrsts lang	ວຸ				10	I	1	0-1,5						1		
		Gewicht F		0,914 bis	0,910	0,000	0,9152 bis 0,9165	0,9169 bis 0,9174	0,9164		1	l	0,9142	1		0,914 bis 0,919		
	8	υ Έ	bei °C	15	66		15	15,5	15,5		1		18	1	]	15		

Das im Handel vorkommende Ochsenklauenöl ist meist mit den Klauenölen von Schafen, Pferden und Schweinen vermischt, deren Anwesenheit nicht sicher nachgewiesen werden kann. Dagegen lassen sich die Pflanzenöle, wie Mohnöl, Kottonöl, Rüböl mit Sicherheit durch die Phytosterinazetatprobe nachweisen; Trane können durch den Geruch, die Jodzahl, die Maumenéprobe und das Verhalten gegen Chlor, das die Klauenöle bleicht, die Trane schwärzt, Mineralöl durch die Untersuchung des Unverseifbaren identifiziert werden.

Verwendung. Ochsenklauenöl dient als Schmieröl, ferner in der Lederindustrie zum Entfetten von Fetten und Häuten.

#### Hammelklauenöl

Huile de pieds de mouton. — Sheep's foot oil. — Olio di piede di moutone

Das Hammelklauenöl wird in derselben Weise gewonnen wie das Ochsenklauenöl und hat mit diesem sehr große Ähnlichkeit.

Physikalische und chemische Konstanten des Hammelklauenöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Maumené- probe	Brechungs- exponent im Oleorefrakto- meter	Autor
0,9175	0-1,5	-	_		<del></del>	Schädler
		194,75	7474,4			Lewkowitsch
		_		49,5	0	Jean

#### Pferdefußöl

Huile de pieds de cheval. — Horse's foot oil. — Olio die piede di cavallo

Dieses Öl wird aus Pferdefüßen gewonnen. Das Handelsprodukt stellt meistens den flüssigen Anteil des Pferdefettes dar, während das reine Öl zum Verfälschen des Ochsenklauenöls verwendet wird.

Physikalische und chemische Konstanten des Pferdefußöles

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Maumené- probe	Autor
0,913			_	Schädler
0,9202-0,9205			38	Jean
0,9270		90,3		Amthor u. Zink
	195,0—196,8	73,7—73,9	_	Lewkowitsch

#### Eieröl

Huile d'oeufs. - Egg oil. - Olio di uovo

Vorkommen. Im Eidotter der Vögel.

Darstellung. Das Eieröl wird aus gekochtem, getrocknetem und zerriebenem Eidotter durch Pressen oder mittels Ätherextraktion dargestellt. Kitt¹) erhielt bei Anwendung von Äther als Extraktionsmittel 19% Öl, Ulzer wendete Petroläther an und fand 26%. Die Menge des extrahierbaren Fettes hängt von dem Extraktionsmittel ab; so erhielt Jean aus getrocknetem Eigelb mit Petroläther 48,24%, mit Äther 50,83%, Schwefelkohlenstoff 50,45%, Chlorkohlenstoff 50,30% und Chloroform 57,66%. In einer anderen Probe gab Petroläther 27,23%, darauffolgende Extraktion mit Äther lieferte weitere 1,03% und Chloroform noch weitere 1,37% Öl.

Eigenschaften. Das durch Auspressen gewonnene Eieröl ist gelb, dickflüssig, geruchlos, von mildem Geschmack und neutraler Reaktion; bei längerem Stehen scheidet es Palmitin aus und erstarrt bei  $+4^{\circ}$  C zu einer körnigen Masse. Das extrahierte Öl hat eine orangegelbe Farbe und ist halbfest.

Physikalische und chemische Konstanten des Eieröles

	ifisches wicht	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Anzeige im Butter- refrakt. bei 25 ° C	Brechungs- exponent bei 25 ° C	Autor
per · C				ļ		A .		
15	0,9144	190,2	$72,\!1$	95,16	0,4			Kitt
20	0,9156	185,2—186,7	81,2—81,6			_		Paladino
	ŕ					;		u. Tosso
$\frac{100}{15}$	0,881	184,4	68,5	—	0,66	68,5	1,4713	Spaeth
		191,2	73,2	_				Ulzer
_	_		6477					Laves

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Eieröles

Schmelzpunkt	Verseifungs- zahl	Mittleres Moleku- largewicht	Jodzahl	Azetyl- zahl	Autor
3639	194—195,8	285	72,9—74,6	11,9	Kitt
34,5-35	_				Paladino u. Tosso
36			72,6		Spaeth

<sup>1)</sup> Kitt, Chem. Ztg., 1897, 303.

Das Eieröl besteht aus den Glyzeriden der Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure, Lezithin und Cholesterin. Kitt erhielt bei der Verseifung des Eieröles folgendes Gemisch aus Fettsäuren und Cholesterin:

Palmitinsäure		$9.6^{0}/_{0}$	Oxyfettsäure		$6.4^{\circ}/_{0}$
Stearinsäure.			Cholesterin .		
Ölsäure		81.8			

Der Lezithingehalt beträgt 0,2%, der Gehalt an freien Fettsäuren 0,6%, auf Ölsäure berechnet. Laves¹) fand, daß der Lezithingehalt des in der Kälte gepreßten Öles bedeutend geringer ist, als in dem in der Wärme gewonnenen; das Lezithin ist nämlich in der Wärme im Eieröl leicht löslich, scheidet sich aber beim Erkalten zum größten Teil wieder aus.

#### Icaré-Fett. Alligatoröl

Dieses Öl wird durch Auskochen des feingeschnittenen Fleisches des Alligators gewonnen und stellt eine rötliche Flüssigkeit dar vom spezifischen Gewichte 0,928, einem Oleingehalte von  $60^{\,0}/_{\rm 0}$  und einem Jodgehalt von  $0,02^{\,0}/_{\rm 0}$  (Schädler). Es findet in der Gerberei Verwendung.

### Chrysalidenöl, Seidenspinnerpuppenöl

Vorkommen. Das Chrysalidenöl wird durch Extraktion der Seidenspinnerpuppen mit Fettlösungsmitteln erhalten; die Ausbeute beträgt 27,32~% Öl.

Eigenschaften. Dieses fette Öl hat eine dunkelgelbe bis dunkelbraune Farbe und einen sehr schwachen Fischgeruch. Bei längerem Stehen scheidet sich ein fester Absatz aus, der kristallinisch ist bei dem im Laboratorium gewonnenen Öl und amorph bei den Fabrikprodukten.

Physikalische und chemische Konstanten des Chrysalidenöles

Spezifisches Gewicht	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hohnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Brechungs- exponent bei 20°C	Azetylzahl	Autor
bei °C	02	) Þ	i i	H	HZ	쩐호호	Ā	
$\frac{40}{40}$ 0,9105		190 bis 194	bis 117.8		_			Lewkowitsch <sup>2</sup> )
15,5 0,9280	18,68	194,12	131,96 (Wijs)	94,5	3,38	1,4757	19,72	Tsujimoto 3)

<sup>1)</sup> Laves, Pharm. Ztg., 1903, 814.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Lewkowitsch, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 12, 659 (1906). <sup>3</sup>) Tsujimoto, Chem. Revue d. Fett- u. Harz-Ind. 15, 168 (1908).

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Chrysalidenöles

Spezifis bei °C	Spezifisches Gewicht bei °C		Erstarrungs- punkt ° C	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl	Autor	
100 15,5	0,8513	 36,5	34,5 27—28	281,7 281,43	135,83	Lewkowitsch Tsujimoto	

Zusammensetzung. Die Fettsäuren des Chrysalidenöles bestehen aus Palmitinsäure, Ölsäure, Linolensäure und Isolinolensäure. In einem Laboratoriums- und einem Handelsprodukte fand Lewkowitsch 1) 31,57 % resp. 13,82 % freie, auf Ölsäure berechnete Fettsäuren. Diese Proben enthielten 4,86 % resp. 2,61 % unverseifbarer Bestandteile, die sich als Cholesterin erwiesen haben.

#### Schildkrötenöl

Huile de tortue. — Turtle oil. — Olio di tartaruga

Vorkommen. Im Körperfett von Thalassochelys corticata, sowie in den Eiern der Padocuenus exparsa; ferner im Fleische der grünen oder Riesenschildkröte, Chelonia Mydas von den Ogasawara-Inseln in Japan, sowie einer auf Jamaika vorkommenden Schildkröte Chelonia Cachuana.

Eigenschaften. Das Schildkrötenöl hat eine gelbliche Farbe, salbenförmige Konsistenz von feinkörniger Beschaffenheit und ist fast geruch- und geschmacklos. Das Öl enthält Klupanodonsäure  $C_{18}H_{28}O_2$ .

Physikalische und chemische Konstanten des Schildkrötenöles

		iifisches wicht	Er- Starrungs- punkt	Schmelz- O punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Autor
Thalassochelys cort	42,5	0,9198	10	23,27	209	112	4,6	Zdarek
mydas	15	0,9335		_	193,8	127,38		Mitsumaru Tsujimoto
_	25	0,9192	18—19	24—25	211,3	111	4,8	Sage

<sup>1)</sup> Lewkowitsch, Chem. Revue d. Fett- u. Harz-Ind. 14, 170 (1907).

#### Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Schildkrötenöles

	Er- starrungs- pnnkt	Schmelz- punkt °C	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl	Autor
Thalassochelys cort. Chelonia mydas	28,2	30,2 31,5	268	119	Zdarek <sup>1</sup> ) Mitsumaru Tsujimoto <sup>2</sup> )

#### II. Tierische Fette

## a) Körperfette

#### I. Trocknende tierische Fette

#### Eisbärfett

Bull untersuchte das Fett vom Eisbären und fand folgende physikalische und chemische Konstanten:

$S_{I}$	pezifiscl	nes	G	ew.	icht	b	ei	15	o C		0,9256	
V	erseifur	ıgsz	ah	1							187,9 mg KOF	I
Jo	odzahl				,						147.0	

#### Klapperschlangenfett

Die Analysen von Kebler und Pancoast haben folgende physikalische und chemische Konstanten ergeben:

Spezifisches	Gew	icht	be	ei 🤅	15°	C		0,9217	
Verseifungsz	ahl							210,9 mg	KOH
Jodzahl .								105.58	

#### 2. Halbtrocknende tierische Fette

#### Auerhahnfett

Graisse de coc brayère. - Wood-cock fat

Eigenschaften. Das Auerhahnfett stellt eine Flüssigkeit von hellgelber Farbe dar, die nach einigem Stehen einen geringen kristallinischen Niederschlag ausscheidet. Das Auerhahnfett wird zu den halbtrocknenden Fetten gerechnet. Streicht man es in dünner Schicht auf

The second of th

Zdarek, Zeitschr. f. phys. Chem. 37, 460 (1903).
 Mitsumaru Tsujimoto, Chem. Revue d. Fett- u. Harz-Ind. 16, 84 (1909).

eine Glasplatte auf, so trocknet es allmählich zu einem klebrigbleibenden Firnis, dessen Bildung sich bereits nach 14 Tagen bemerkbar macht. Die Jodzahl auf einer Glasplatte aufgestrichenen Auerhahnfettes betrug nach 90 tägigem Trocknen 29,7.

Physikalische und chemische Konstanten des Auerhahnfettes

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Reichertzahl	Autor
0,9296	201,6	121,1	2,1	Amthor u. Zink 1)

#### Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Auerhahnfettes

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Azetyl- zahl	Autor
0,9374	25—28	30—33	199,3	120	45,3	Amthor u. Zink

#### Wildentenfett

Graisse de canard sauvage. — Wild duck fat

Eigenschaften. Das Fett der Wildente, Anas boscas L., ist ein orangegelbes Öl. Die Säurezahl des frischen Öles beträgt 1,5.

#### Physikalische und chemische Konstanten des Wildentenfettes

Erstarrungspunkt ° C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Reichertzahl	Autor		
15—20	198,5	84,6	1,3	Amthor u. Zink		

## Physikalische Konstanten der Fettsäuren des Wildentenfettes

Erstarrungspunkt  OC	Schmelzpunkt ° C	Autor
30—31	3640	Amthor u. Zink

#### Hasenfett

Graisse de lièvre. — Hare. — Grasso di lepre

Eigenschaften. Das Hasenfett hat eine blaßgelbe bis orangegelbe Farbe, eine weiche Konsistenz, milden Geschmack und selbst im frischen Zustande unangenehm ranzigen Geruch, der beim Aufbewahren

<sup>1)</sup> Amthor und Zink, Zeitschr. f. anal. Chem. 36, 1 (1897).

viel ausgesprochener wird. Beim Stehen scheidet sich das Hasenfett in ein dickes, gelbes Öl und einen kristallinischen Niederschlag.

Wird das Hasenfett in dünner Schicht auf eine Glasplatte aufgetragen, trocknet es in etwa 8 Tagen zu einer zähen Masse ein, die nach weiteren 4 Tagen hart wird. Nach 38-tägigem Trocknen sinkt die Jodzahl bis auf 19,4. Die trocknenden Eigenschaften sind durch die Gegenwart der Linolsäure bedingt.

Die Säurezahl des von Amthor und Zink untersuchten frischen Fettes betrug 2,73, die nach 6 Monaten bis auf 8 gestiegen war.

Physikalische und chemische Konstanten des Hasenfettes

Spezifisches Gewicht bei	Er- starrungs- punkt	Schmelz- Punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- zahl	Brecht expone Butterr tome bei °C	nt im efrak-	Autor
15 0,9288 bis 0,9397	1	<b>35—4</b> 0	198,3 bis 205,8	bis	95,2	0,74 bis 2,4		<b>-</b>	Amthor u. Zink <sup>1</sup> )
100 0,861	2830	<b>14—4</b> 6	· —	!	95,5	RM. Zahl 2,64	40	49	Drumel <sup>2</sup> )

## Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Hasenfettes

Spezifisches Gewicht hei	Er- starrungs- punkt	Schmelz- punkt	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Azetyl- zahl	Brech expone Buttern tom bei °C	nt im efrak-	Autor
15 0,9361	36—40	44—47	209	88,4 bis 97,9	34,8	_		Amthor u. Zink
	39-41	48—50			<u> </u>	40	36	Drumel

#### Kaninchenfett

Graisse de lapin. — Rabbit fat. — Grasso di coniglio

Eigenschaften. Das Fett des wilden Kaninchens unterscheidet sich wesentlich von dem Fett des Hauskaninchens durch seine Jodzahl und durch seine Zugehörigkeit zu den halbtrocknenden Fetten. Es ist ein schmutziggelbes, sehr weiches Fett, das beim Stehen sich in einen festen und einen öligen Anteil scheidet. In dünner Schicht auf eine Glasplatte aufgetragen trocknet das Wildkaninchenfett schon nach 7 Tagen zu einer halbfesten Masse, die nach weiteren 6 Tagen ganz fest wird.

The second section of the second of the seco

2) Drumel, Bull. assoc. Belge chim. 1896, 10.

<sup>1)</sup> Amthor und Zink, Zeitschr. f. anal. Chem. 36, 1 (1897).

Nach 50-tägigem Trocknen des Fettes war die Jodzahl 26. Das Fett des Hauskaninchens zeigt keine Trockeneigenschaften.

Die Säurezahl des Wildkaninchenfettes im frischen Zustande war nach Amthor und Zink 4,7—9,7, die des Hauskaninchens 6,2.

Physikalische und chemische Konstanten des Hauskaninchenfettes

Spezifisches Gewicht bei	Er- Starrungs- punkt	Schmelz- O punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- zahl	But refrakte anze bei ° C	ometer- eige	Autor
15 0,9342	22-24	40-42	202,6	69,6		2,8			Amthoru. Zink
100 0,861	28-30	4446			95,5	RM. Zahl 2,64	40	49	Drumel

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Hauskaninchenfettes

	ezifisches ewicht	Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Azetyl- zahl	Brech expone Buttern tom bei ° C	ent im refrak-	Autor
15	0,9264	37—39	4446	218,1	64,4	31			Amthor u. Zink
		39—41	48—50				40	36	Drumel

Physikalische und chemische Konstanten des Waldkaninchenfettes

	ezifisches Jewicht	Er- starrungs- punkt ° C Schmelz- punkt		Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- zahl	Autor
15	0,9345 bis 0,9435	17—22	35—38	198,3 bis 200,3	96,9 bis 102,8	0,7	Amthor u. Zink

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Wildkaninchenfettes

	zifisches swicht	Er- starrungs- punkt punkt		Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Azetyl- zahl	Autor	
15	0,9246	3536	39—41	209,5	101,1	41,7	Amthor u. Zink	

#### Pferdefett

Graisse de cheval. — Horse fat. — Grasso di cavallo

Eigenschaften. Das reine Pferdefett hat eine gelbe Farbe, einen schwachen, eigenartigen Geruch und eine halbflüssige bis butterartige Konsistenz, je nach dem Körperteile, von dem es stammt. Beim Stehen scheidet es sich in einen festen und einen flüssigen Anteil. Im frischen Zustande ist es neutral. Es findet unter den ärmeren Klassen als Speisefett, sowie in der Industrie als Maschinenfett und Lederfett vielfach Verwendung.

Physikalische und chemische Konstanten des Pferdefettes

•	fisches vicht	- Erstarrungs- punkt	Schmelzpunkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Hehnerzahl	S Refrakto-	im Butter- refraktometer	Maumené- O probe	A utor
bei -C			. 0								
15	0,9198	_	15	197,1	84	—		-			Filsinger
15	0,916		- '		75,1					46	Gill u. Rowe
	bis 0,922		,		bis 86,3			'   :		$^{ m bis}_{54,2}$	
100	0,798										רי יי יי
	bis		1								
	0,799	1									Allen
98-99	0,861		_								
	_	20 bis	34 bis	197,8 bis	78,84 bis	0,44 bis	_	_		_	Amthor u. Zink
		30	39	199,5							ZIIIK
	:	_	41,8			1,64	96				Kalmann
	į.		bis	bis	:	bis	bis	}	:		
	1		43,2	196,8	1	2,14	97,8	!			
	_		;	_	71,4		-		!		Lewko-
	1	1	i	1	$^{\rm bis}_{72,4}$	:	!		!	i	witsch
					79	!	l	_			Mennicke
					65 bis		İ	40	51,5		Nußberger
	:	1		;	94			1	bis		Tittaberger
	1 1					1		!	59,8		
ete et de la compa		!			54,3		-	40	54,3		Hefelmann,
	1	Ì		1	bis				bis		Manz
		İ	:		90,7	:		1	68,8		36 6 1 7
		-	-	_	!	-	-		53,7	_	Mansfeld

Folgende Tabelle bringt eine Zusammenstellung der von verschiedenen Autoren ausgeführten Analysen des Pferdefettes von verschiedenen Körperteilen.

Oroman T	TOTAL TOTAL	остопологи	Jana	axor por coaron.											
Fett aus	Konsistenz	Farbe	Spez	Spezifisches Gewicht	Erstarrungs- dand	Schmelzpunkt	Erstarrungs- gankt der Fettsäuren	Schmelzpunkt der Fettsäuren	lılazayandiəstə	Idazbot	Jodzahl er Fettsäuren	Reichertzshl	Hehnerzahl	Säurezahl	Autor
			o c		٥, د	၁့	၁့	၁့	Δ		p				
Nieren	salbenartig weich	goldgelb	15	0,9320	22	39	30 bis 36 bis 198,7 30,5 37	36 bis 37	198,7	81,09	83,88	0,33 6	95,47	1,73	Amthor u. Zink
8										85,4				i	Hehner u.
s			17,5	17,5 0,9212 48—47 53—54	18-47	53—54			187,6 82,6		84,0			<u> </u>	Frühling
7		1	20	0,8987		-					-	-			,
Kamm	butter- ähnlich	tieforange gelb	15	0,9330	30	34—35	35 32 bis 41 bis 199,5 78,84 74,41 0,22 33 42	41 bis 42	199,5	78,84	74,41		95,42 2,44	9,44	Amthor u.
Gekrőse	Gekröse butterartig	goldgelb	15	0,9319	20	36—37	32,5 40,5 39,197,8 81.6	39 bis 40,5	197,8		83,37	0,38	94,78 1,84	1,84	
\$		braungelb	l			1			196,8,86,1		87.1		97.8	 	Kalmann
Rücken	l		17,5 50	$\begin{array}{c c} 17,5 & 0,9159 \\ \hline 50 & 0,8963 \\ \end{array}$	45-43 52	5253	1		182,8 79,9		81,4		·		Frühling
Herz	l		15,5 50	15,5 0,9167   50   0,8948	32-34 40	40-41			184.7	7.7,4	78,3				ŧ
Fuß	halbflüssig	hellgelb	1.5	0,9270	1	1			1	90.3				. <u>=</u> 	Amthor u.
Brust		braungelb	1			1	37,3	39,5	195,1 86,1		83,0		96,0	<u>~</u> 	Zink

Hehner und Mitchell kounten in einem Nierenfett keine Stearinsäure nachweisen. Farnsteiner wies im Pferdefett die Linolsäure nach, wodurch sich die schwachen Trockeneigenschaften dieses Fettes erklären. Er isolierte aus einer Probe von Pferdefett eine Menge Linolsäuretetrabromid, die  $9.9\,^{0}/_{0}$  Linolsäure in dem Fett entsprach.

(Physikalische und chemische Konstanten des Pferdefettes siehe Seite 366.)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Pferdefettes

Erstarrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C	Jodzahl %	Neutralisations- zahl mg KOH	Azetylzahl	Autor
	1	83,9—87,1 74,41—83,88	202,6—202,7 —	12—14 6,64—13,74	Kalmann Amthor u
25-35		72,3—82,1	_	_	Zink Gill u. Rowe
33,6-33,7	Wasterner.				Lewkowitsch

Nußberger<sup>1</sup>) untersuchte Pferdefett von verschiedenen Körperteilen und fand folgende Jodzahlen und Refraktometeranzeigen:

	Kammfett	Nierenfett	Speck	Aus Magerfleisch extrahiertes Fett
Jodzahl	80—94	81—84	80—90	65—79
	52,5—55,2	51,5—54,2	52,5—55,0	55,2—59,8

Nach Henriques und Hansen<sup>2</sup>) betragen die Jodzahlen für

Hefelmann und Mauz<sup>3</sup>) haben in ihren Untersuchungen auf das verschiedene Verhalten der Jodzahlen und Refraktometerzahlen im Muskelfett bei ein und demselben, sowie bei verschiedenen Individuen derselben Art und unter verschiedenen physiologischen Verhältnissen hingewiesen, wie aus nachstehender Tabelle (siehe Seite 369) ersichtlich ist.

and the same of the same of the same of the same of the same of the same of the same of the same of the same of

<sup>1)</sup> Nußherger, Zeitschr. f. anal. Chem. 36, 269 (1897).

Henriques und Hansen, Skand. Arch. f. Physiol. 1900.

Hefelmann und Mauz, Zeitschr. öff. Chem. 12, 63 (1906).

	o h	Mag getriek	eres,	D = 0	7	Vollfle	ischige	s,	M	ittelfet	te Ros	sse
	a.,	genner	renes 1	TOD		rette:	s Roß			L	2	2
		imus- es Fett	Extra kulär	amus- es Fett	Intra kulär	imus- es Fett	Extra kulär	amus- es Fett	Intra kulär	ımus- es Fett	Extra kuläre	amus- es Fett
	Jodzahl	Refraktometer- zahl bei 40°C	Jodzahl	Refraktometer- zahl bei 40°C	Jodzahl	Refraktometer- zahl bei 40°C	Jodzahl	Refraktometer- zahl bei 40°C	Jodzahl	Refraktometer- zahl bei 40°C	Jodzahl	Refraktometer- zahl bei 40 º C
Kaumuskel Vorder-	78,1	65,7	58,2	68,8	59,8	64,2	66,2	62,2	78,5	59,0	83,4	60,9
schenkel	88,3	62,4	54,3	66,1	73,7	56,8	85,6	54,5				_
Rücken- muskel	78,8	60,8	90,7	55,8	63,9	57,2	85,5	55,0	_	_		
Bauch- muskel	88,3	63,4	87,1	55,4	68,0	57,1	85,1	54,3	_			
Hinter- schenkel	70,9	62,9	87,4	56,0	71,1	57,6	84,5	54,3	_			_

#### 3. Nichttrocknende tierische Fette

#### Pferdemarkfett

Graise de moëlle de cheval. — Horse marow fat. — Grasso die midollo di cavallo

Vorkommen. Das Pferdemarkfett wird aus den Röhrenknochen dargestellt.

Eigenschaften. Es ist hellgelb und hat eine weiche Konsistenz. Glikin¹) hat im Knochenfett Lecithin resp. organisch gebundenen Phosphor und Eisen nachgewiesen. Er fand im Knochenfett von Pferden verschiedenen Alters, von 2 bis 18 Jahren,  $0.0787-0.3741_0/0$   $P_2O_5 = 0.89-4.25^0/0 = Mittel 1.45^0/0$  Lecithin und  $0.0254-0.0975^0/0$   $Fe_2O_3$ .

Physikalische und chemische Konstanten des Pferdemarkfettes

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Autor
0,9204 bis 0,9221	24—20	35—39	199,7 bis 200	77,6 bis 80,6	1,0	Zink

<sup>1)</sup> Glikin, Über den Lecithingehalt des Knochenmarkes bei Tieren und beim Menschen, Biochem. Zeitschr. 4, 235 (1907). — Über den Eisengehalt der Fette, Lipoide und Wachsarten, Chem. Ber. 41, 910 (1908).

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Pferdemarkfettes

Spezifisches Gewicht bei 15 ° C	Er- starrungs- punkt	Schmelz- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Autor
0,9182—0,9289		42—44 33,5	210,8—217,6 208,1	71,8—72,2 75	Zink Valenta

#### Menschenfett

Graise d'homme. — Human fat. — Grasso d'uomo

Eigenschaften. Das Menschenfett ist bei Zimmertemperatur von etwas weicherer Konsistenz, als das Butterfett, von fahlgelber Farbe und fast geruchlos. Beim gesunden Menschen ist der Fettgehalt des Körpers beträchtlichen Schwankungen unterworfen. C. Voit gibt folgenden berechneten Fettgehalt für die Organe eines 68,85 kg schweren Menschen.

	Trocken- substanz	Fett
Skelett	8637,6	2617,2 636,8
Muskeln	7074,9	050,0
Gaumensegel, Speiseröhre .	42,7	
Darmkanal	395,7	1
Speicheldrüsen	$23,\!3$	
Leber	$500,\!6$	
Pankreas	15,6	
Milz	31,8	
Schilddrüse	11,2	73,2
Niere, Nebenniere	52,9	
Harnblase, Harnleiter )	00.0	
Penis, Prostata, Hoden	63,2	
Samenblasen		
Kehlkopf, Luftröhre	15,3	11
Lungen, Herz, Gefäße	263,5	IJ
Hirn, Rückenmark, Nerven	465,0	226,9
Fett	8809,4	8809,4
	28353,1	12363,5
		$= 44^{\circ}/_{\circ}$
	1	

(Fettgehalt der frischen Organe in Prozenten und physikalische und chemische Konstanten des Menschenfettes s. Seite 372 und 373.)

Physikalische und	chemische Konstanten	der Fettsäuren
•	des Menschenfettes	

Erstarrungs- punkt ° C	Schmelzpunkt	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Autor
30,5	35,5	64	92,1	Mitchell

Zusammensetzung. Die elementare Zusammensetzung des menschlichen Fettes ist nach Schulze und Reinecke folgende:

Fett vom Panniculus adiposus C 76,80 % H 11,94 % O 11,26 % Fett von den Nieren C 76,44 % H 11,94 % O 11,62 %

Die Zusammensetzung des Menschenfettes ist im allgemeinen dieselbe, wie die der Fette anderer höherer Wirbeltiere. Wie bereits Chevreul nachgewiesen hat, besteht es hauptsächlich aus den Glyzeriden der Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure und geringen Mengen flüchtiger Fettsäuren. Von diesen soll nach Langer Buttersäure und Kapronsäure, nach Lerch besonders Kaprylsäure vorhanden sein. Außer diesen Fettsäuren vermutet man auch die Anwesenheit geringer Mengen Myristinsäure und Laurinsäure, besonders in der Galle und im Muskelfett. Partheil und Ferié erhielten aber beim Auspressen des flüssigen und Umkristallisieren des hierbei erhaltenen festen Anteils aus absolutem Alkohol reines Tripalmitin. In dem flüssigen Anteile wurde Dioleostearin nachgewiesen; weder Myristinsäure noch Laurinsäure konnten mittels der Lithiumsalzmethode nachgewiesen werden, und man kann auf solche Weise das Menschenfett als hauptsächlich aus Tripalmitin und Dioleostearin bestehend betrachten.

Die Zusammensetzung des Fettes ist übrigens beim Menschen, wie bei verschiedenen Individuen derselben Tierart, eine ziemlich wechselnde, was wohl mit der Nahrung im Zusammenhange steht. Nach den Untersuchungen von Henriques und Hansen ist das Fett des Unterhautfettgewebes reicher an Olein, als das der inneren Organe, was auch Leick und Winkler bestätigen. Rosenfeld¹) machte die Beobachtung, daß das Fett der Polynesier, deren Hauptnahrung aus Kokosnüssen besteht, sich in seiner Zusammensetzung dem des Kokosnußfettes nähert, während das Fett des Eskimo in seiner Zusammensetzung dem Trane ähnlich ist.

(Die Zusammensetzung der Fettsäuren des Menschenfettes nach den Untersuchungen verschiedener Autoren s. Seite 374.)

Die Provenienz des von Langer untersuchten Fettes ist unbekannt, auch die von ihm angewandten Methoden sind nicht absolut einwandfrei. Die von Partheil und Ferié angegebenen Zahlen weichen von den übrigen sehr ab und bedürfen einer Nachprüfung.

<sup>1)</sup> Rosenfeld, Chem. Ztg. 1902, 1110.

## Fettgehalt der frischen

		Böttcher	Krylow	Weber	Krehl	. Linde- mann
Gehirn	•	_	_			
Muskeln .		_	_			
Leber						
Herz		7,24-12,91	11,14—13,26	17,2—18,4	8,6—13,4	7,94-8,42
Lunge						
Milz		_			- 1	
Niere					_	
Haut		<u> </u>				
Darm . ·					_	
Pankreas .		_	_	—		
Speicheldrüs	en	_	_	—		
Schilddrüse		_		III - 1	<del>-</del>	
Hoden			_			

### Physikalische und chemische

		Г	пусткан	sone un	u chemische
		zifisches wicht	Er- starrungs- punkt • C	Schmelz- punkt ° C	Verseifungs- zahl
	25	0,9033	15,0	17,5	195
Danahfallfott des Mannes	20	0,0000	10,0	11,0	
Bauchfellfett des Mannes	-	_			196,25
Brustfett des Mannes		_		_ ·	193,6—195,1
Nierenfett des Mannes	—				194,4
Bauchfellfett der Frau	—	<b> </b> —			194,2—198,1
Brustfett der Frau	—	l —	_		195,0
Fett des Unterhautzellgewebes	15	0,9179			193,3—199,9
_	19	0,912	12-15	20—22	
Muskelfett		_	_	24	1,95
, degener	_		_	39	
,, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	-			20,07	199
Nierenfett	-	_	_	41	
Herzfett, normal	_	_			202,3
" degener	—	_			257,4
" infiltriert	-	-	_		201,8
" normal	-	-	_		_
" degener		l —	_	_	

Organe in Prozenten

				<u> </u>		Perl		Rose	nfeld
Rosenfeld	Mag- nus- Levy	Rumpf	Hoesslin	Brubacher	Normal	Degener.	Infiltriert	Normal	Degener.
		2,369,95			_			_	_
	7,56	3,73	0,92	1,81		_	_		
	21,28	0,42-19,0	2,5-3,84	2,52	2-3,5	8,7	19,5-24		_
14,66-16,15	8,28	1,96-17,62	1,7				_	15,4	20,7
	1,7		0,93				_	—	_
	, .	0,25-4,81		-	_				
	5,27	1,65-6,36		-	-	_	_		
	_	-	_	25,05	_			<del> </del> —	_
-	6,53	_							
	10,56					_			· —
	11,41	-		_			-	_	
	4,38	_					_	_	-
- 1	4,51					-	_		i —

## Konstanten des Menschenfettes

				,	
Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche- Zahl	Jodzahl	Brom- thermal- probe	Refrakto- meter- anzeige bei 40° C	Autor
	0,6	61,5	11,3	49,6-53,0	Mitchell
$94,\!4$	1,97	66,3			Parteil und Ferié
94,1-96	1,58-2,12	64,45-66,31			77 27 "7
94,98	1,09	57,89		_	77 77 77
94,98-95,52	1,12—1,38	58,5—63,12			n n n
$93,\!92$	2,07	57,21		_	22 22 22
	0,25-0,55	62,5-73,3		50,2-52,3	Jaeckle
93,3			_	_	Lebedew
Water-		56,6	_	bei 50° C 51,3	Rumpf und Schumm
		66,14	_		Gronover u. Rumpf
		58,58		bei 50° C 49	Rumpf
			_		Schulze u. Reinecke
-	2,0	61,1	-		Lindemann
	23,9	108,55	_		77
	0,93	70,8	_	_	77
		67,8-75,7	_	_	Rosenfeld
	_	63,1—75,5	_	_	<b>37</b>

Die Zusammensetzung der Fettsäuren des Menschenfettes gestaltet sich nach den Untersuchungen verschiedener Autoren wie folgt:

	Palmitinsäure	Stearinsäure	Ölsäure %	Autor
	8,16	2,04	98,30	Langer <sup>1</sup> )
Darmfett	20,9-	-22,0	74,4-76,6	Lebedew <sup>2</sup> )
Leberfett	26,6-	-26,8	68,4—68,7	27
Unterhautfettgewebe	14,7-	-16,7	78,6—80,0	"
45	13	3,7	76,1	77
Lipomfett	16,9—21,1	4,96,3	69,6—81,6	Jaeckle <sup>3</sup> )
,,	7,8-24,9	1,5-5,9	65,6—86,4	"
_	24	,60	70,40	Mitchell
Lipomfett	23	<b>,5</b> 0	65,00	Ruppel <sup>4</sup> )
Muskelfett	26	,3	63,69	Gronover u. Rumpf
, (degener.)	23	,99	71,98	Rumpf und Schumm
Bauchfellfett	27,12	12,46	53,93	Partheil und
Nierenfett		12,30	49,07	Ferié <sup>5</sup> )
Lipomfett	4,59	29,84	65,57	Schulz und Schwalbach <sup>6</sup> )

Der Säuregehalt im Menschenfett ist gering und hängt von der Art der Gewinnung, sowie der Aufbewahrung des Fettes ab. normale Fett im Körper selbst soll neutral sein, wie angenommen wird. Hofmann fand in zwei Fetten einen Säuregehalt von 0,0043 und 0.089% auf Ölsäure berechnet. Nach Ruppel enthält das Fett eines Lipoms 1% freie Fettsäure, während Mitchell in dem von ihm untersuchten Fett die Säurezahl 6,3, entsprechend 3,17 % freier, auf Ölsäure berechneten Fettsäure. Einen außerordentlich hohen Gehalt 7,31 % an freier Fettsäure fanden Schulz und Schwalbach in einem Lipomfett. Auch Lindemann gibt für ein Unterhautfett die hohe Säurezahl 3,76 an, entsprechend 1,89% freier Ölsäure. Im Widerspruch mit den letzten zwei Werten stehen die Ergebnisse der Untersuchungen von Jaeckle, der fand, daß die Säurezahlen der Unterhautsette 0,22-1,04, die der Lipomfette 0,31-0,67 betragen. Daraus berechnet sich der Gehalt an

<sup>1)</sup> Langer, Monatshefte 2.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Lebedew, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 142. <sup>3</sup>) Jaeckle, Zeitschr. f. phys. Chem. 36 (1902), 53; 31, 101.

<sup>1)</sup> Ruppel, Zeitsch. f. Biol.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Partheil und Ferié, Arch. f. Pharm. 241, 545 (1903). 6) Schulz und Schwalbach, Pflüg. Arch. 55, 231.

P. Unna und		L. Golodetz¹) untersuchten	ntersuch	en d	das Ha	Hautfett	des M	ensche	en un	des Menschen und fanden folgende	en folg	ende	Werte.	
	1	2	3	4	5	9	7	8	6	10	11	12	13	14
	Schmelz-			Das	Das Fett enthält in Prozent	ıthält nt	Idasər	Cholesterin- gehalt vor der Verseifung in Prozent	Cholesterin- ehalt vor der Verseifung in Prozent	Cholesteringe- halt nach Ver- seifung in % (freies Cho-	pringe- h Ver- in % Cho-	сьт 19 рапидец	wischen terin und rester	ļ
	punkt	Konsistenz	Farbe		II nyor.		ngsjo	(freies Cholesterin)	ies terin)	lesterin+Cho- lesterinester	+Cho-	rin g	səţot	Oxy- cholesterin
	ວຸ			Neutrali	seif-	Fett- säuren	Gesan	mi -ls:rtuəV ttəf	pezogen anf das Gesamtfett	nU mi -fiserev -fiseren	bezogen anf das Gesamtfett	Choleste als	O meieri	
Sekretfette														
Comedonenfett	53	talgig	gelblich- weiß	1	30,5	44,9	202	1		9,16	8,8			sehr viel
Fußschweißfett	36,5	weich	braun	62,3	22,3	59,7	188	4,09	2,55	18,7	4,17	1,62	1,6:1	1,6:1 zieml. viel
Handschweiß- fett	46,5	wachsartig	braun- gelb	71,4	28,4	55,4	192	0,891	0,64	5,4	1,43	0,79	0,8:1	sehr wenig
Zellenfette														)
Oberhautfett	48—49	wachsartig	bräun- lich	88,4	32,2	54,75	181,5	54,75 181,5 15,88 14,04	14,04	50	16,1	2,06	7:1	0
Hornschichtfett	51	wachsartig	gelblich	83,7	36,35	52,21	172	12,8	10,71	54	19,62	8,91	1,2:1	0
Nagelfett	38	wachsartig	gelb- braun	1	41,64	50,5		1		43,75	18,22		1	zieml. viel
Vernix caseosa	38 - 39	weich	weiß	92,6	36	09	188	8,44	7,82	45	16,2	8,38	0,93:1	0
Ohrenschmalz	39	weich	braun	94,2	20,43	53,65	196	3,08	6,2	17,2	3,5	9,0	4,8:1	0
Subcutisfett	flüssig	flüssig	ölgelb	80,7	1,15	1,15 84,65	190	0,173	0,14	15,8	0,18	0,04	3,5:1	0
		-		-	-	_	_	-	-	-	-	-	•	

1) P. Unna und L. Golodetz, Bioch. Zeitsch. 20, 499 (1909).

は ないかん かんかん かんかん かんかん

freien Fettsäuren (als Ölsäure) beim Unterhautfett mit  $0,113-0,52^{0}/o$ , bei den Lipomfetten mit  $0,155-0,34^{0}/o$ .

Partheil und Ferié bestimmten die Konstanten des Fettes verschiedener Körperteile bei Mann und Frau und geben die nachstehenden Werte an.

Mann

	Bauchfell	Brustfell	Brust	Niere
Jodzahl	66,3	66,31	64,95	57,89
	1,97	2,12	1,58	1,09
Verseifungszahl	196,25	195,1	193,6	194,4
	94,4	96,0	94,1	94,98

Frau

	Bauchfell	Brustfell	Brust
Jodzahl	63,12	58,5	57,21
	1,38	1,12	2,07
	198,1	194,2	195,0
	95,52	94,98	93,92

#### Kinderfett

Das Fett soll im menschlichen Organismus erst in der zweiten Hälfte des Fötallebens auftreten und dann, sowie in der ersten Zeit nach der Geburt, fast ausschließlich auf den Paniculus adiposus beschränkt sein. Während die inneren Organe fast fettlos sind, ist der Paniculus adiposus relativ fünfmal so dick, als beim fettleibigsten Erwachsenen.

Langer¹) hat zuerst festgestellt, daß sich das Kinderfett von dem Fett Erwachsener durch den höheren Schmelzpunkt und den sehr hohen Gehalt an festen Fettsäuren unterscheidet. Ferner weist das Kinderfett auch einen höheren Gehalt an flüchtigen Fettsäuren auf, hauptsächlich Kapronsäure und Buttersäure. Der Ölsäuregehalt ist zu hoch gefunden, da die Bestimmung nach einer mangelhaften Methode ausgeführt wurde.

		1.40-0		Kind %	Erwachsener
Ölsäure				65,04	86,21
Palmitinsäure				27,81	7,63
Stearinsäure.				3,15	1,93

<sup>1)</sup> Langer, Monatsh. II, 382.

P. Dobatowkin¹) bestätigte, daß im Fette von Kindern relativ mehr feste Fettsäuren enthalten sind, als im Fette Erwachsener. Dieser Unterschied beruht nicht auf einer Verschiedenheit des Nahrungsfettes, denn im Säuglingsalter müßte man bei Milchnahrung im Gegenteil einen höheren Gehalt an flüssigen Fettsäuren erwarten. Der Gehalt an festen Fettsäuren nimmt mit zunehmendem Alter des Kindes bis zum 4. Jahre ab. Das Fett verschiedener Körperteile hat eine verschiedene Zusammensetzung.

					 		Fett vom	Oberarm	Fett von	der Wade
				 		 	Flüssige Fettsäuren %	Feste Fettsäuren	Flüssige Fettsäuren %	Feste Fettsäuren
Totgeb	oren	es	s .				52,72	39,61	53,50	39,40
1 Mona	ıt 4	7	Cage				64,11	28,60	66,72	26,37
3 "	13		"				73,54	16,70	73,36	19.51
5 "	27		**				77,78	13,49	69,31	22,50
1 Jahr							70,23	21,74	77,96	14,70
2 "							76,57	18,00	79,06	14,95
4 .,							82,22	10,67	86,58	6,84

Der Ölsäuregehalt des Hautfettes beim Säugling nimmt von Monat zu Monat zu und erreicht etwa am Ende des 2. Jahres den Wert des Fettes Erwachsener. Nach Knöpfelmacher und H. Lehndorff²) beträgt der Ölsäuregehalt im Mittel von 10 Proben 49,87 % und steigt am Ende des ersten Monates auf 51,59 %, am Ende des zweiten auf 56,31%, des dritten auf 60,14%, am Ende des vierten auf 64,34% usw.

Von Einfluß auf den Ölsäuregehalt ist auch Ernährungszustand und Ernährungsart. Bei kranken Kindern sinkt in höheren Lebensmonaten der Ölsäuregehalt wieder, oder er steigt mindestens nicht weiter an. Auf Nichtbeachtung dieser Tatsache beruhen nach Knöpfelmacher und Lehndorff die divergierenden Angaben verschiedener Autoren. Bei Kindern, die mit Frauenmilch allein oder mit Frauenmilch nebst Beikost ernährt werden, ist die Jodzahl ihres Hautfettes höher, als bei mit Kuhmilch genährten Kindern. Dem entspricht auch, daß die Jodzahl der Frauenmilch höher ist, als die der Kuhmilch (35—44,5 gegen 26—35,1).

<sup>1)</sup> P. Dobatowkin, Die chemische Zusammensetzung des subkutanen Fettes bei Kindern im Säuglingsalter. Dissertation, Petersburg, 1900.

<sup>2)</sup> Knöpfelmacher u. H. Lehndorff, Das Hautfett im Säuglingsalter. Zeitschr f. exper. Pathol. 2, 182 (1906).

Die Zunahme des Ölsäuregehaltes hat auch Siegert<sup>1</sup>) mit Hilfe der Jodzahl bestimmt und folgende Werte gefunden:

		A.1	ltei			Zahl der Fettproben	Jodzahl	Mittelwert
Neugebor	ren					12	38,8-49,2	43,31
1 Monat	t.					7	38,1—48,7	42,5
2 "						6	38,45—51,4	46,9
3 ,,						2	41,5—53,5	47,5
4 "						8	41,558,9	53,2
5 "						3	42,3—47,8	45,5
6 "						4	47,6—51,47	49,9
7—8 M	ona	te				4	46,1-52,9	48,9
9	22	,				2	51,757,8	54,75
10—11	"					2	55,5—61,6	58,55
12	77					2	61,0—63,7	62,35

Physikalische und chemische Konstanten des Kinderfettes

Fett vom	Schmelz- punkt	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Refrakto- meteranzeige hei 40° C	Autor
Kind	45		_	_		_	Langer
" $2-2^{1/2}$ Jahre	28,7-30,8	_			-	_	Raudnitz
" 2 Tage alt .	42,3-44,6		_			<b> </b>	"
" Neugeboren.	43,5-47,4	0,47	210,5			_	Knöpfelmacher
							u. Lehndorff
" 3 Tage alt .	l	0,72	204,2	47,3	3,40	47,0	H. Jaeckle
" 2—3 Wochen	<u> </u>		204,4	58,1	1,75	48,8	"

Die sehr hohen Verseifungszahlen deuten im Vergleich mit den entsprechenden Zahlen im Fette der Erwachsenen auf die Anwesenheit von Fettsäuren mit kleinerem Molekulargewicht hin. Im Zusammenhang damit stehen die auffallend hohen Reichert-Meißlschen Zahlen des Kinderfettes. Das Fett eines 3 Tage alten Kindes zeigt die Reichert-Meißlzahl 3,4, das eines 2—3 Wochen alten Kindes die Zahl 1,75, demnach verhält sich die Menge der niedrigen Fettsäuren dem Lebensalter umgekehrt proportional. Jaeckle schließt daraus, daß das Fett des Neugeborenen sich in seiner Zusammensetzung dem Milchfett außerordentlich nähert, und daß der Übergang zur Zusammensetzung des Fettes des Erwachsenen sehr frühzeitig einzutreten scheint.

<sup>1)</sup> Siegert, Hofmeisters Beiträge zur chem. Physiol. und Pathol. I, 183 (1902).

#### Haarfett

R. Meyer¹) extrahierte Menschenhaar mit Benzol und erhielt ca. 2º/o bräunliches, trübes Öl, von dem stark spzifischen Geruch des Haares. Das Öl wurde bei 27º C klar. Das Haarfett zeigte folgende Werte für die Konstanten:

Spezifisches Gewicht bei 16°C	
Reichert-Meißlsche Zahl	$^{2,3}$
Verseifungszahl	200,0
Jodzahl	
Hehnerzahl (inklusive 3% Unverseifbarem)	
Molekularrefraktion n $\frac{28}{D}$	1,47009

Aus der unverseifbaren Substanz wurde Cholesterin isoliert. Die unlöslichen Fettsäuren zeigten einen Schmelzpunkt von  $35\,^{\rm o}$  C und einen Erstarrungspunkt von  $23\,^{\rm o}$  C. Oxysäuren waren nicht nachweisbar.

#### Hirschfett, Hirschtalg

Graisse de cerf. — Falow buck. — Stag fat

Eigenschaften. Das Hirschfett unterscheidet sich vom Rindertalg und Hammeltalg durch seinen höheren Gehalt an Glyzeriden fester Fettsäuren. Die Säurezahl eines von Amthor und Zink untersuchten frischen Edelhirschfettes betrug 3,5, eines ein Jahr alten 5,9; eines frischen Damhirschfettes 2,90, eines ein Jahr alten 5,3.

Physikalische und chemische Konstanten des Hirschtalges

	Spezifisches Gewicht	Er- Starrungs- punkt	schmelz- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Reichertzahl	Autor
		48	49-49,5	_	20,5		Beckurts u. Oelze
Edelhirsch, 2 Individuen	0,9670	39—40	51—52	199,9	25,7	1,66	Amthor u. Zink
Damhirsch, 4 Individuen	0,9615	40	52—53	195,6	26,4	1,70	"

(Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Hirschtalges s. Seite 380.)

Verwendung. Seiner Härte wegen wurde es früher vielfach zu pharmazeutischen Zwecken benutzt.

<sup>1)</sup> R. Meyer, Über das Fett der Menschenhaare. Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins. 43, 978 (1905).

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Hirschtalges

	Spezifisches Gewicht	Er- starrungs- punkt	Schmelz-Opunkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Azetylzahl	Autor
parameter and a relative secretary special Conference of the Confe			49,5			_	Beckurts u. Oelze
Edelhirsch, 2 Individuen	0,9685	46—48	50 <b>—</b> 52	201,3	23,6	16,4	Amthor u. Zink
Damhirsch, 4 Individuen	0,9524	47—48	<b>50—5</b> 3	201,4	28,2	18,4	" "

#### Rehfett

Graisse de chevreuil. — Roebuck fat

Eigenschaften. Dieses Fett ist dem Hirschtalg sehr ähnlich und von fester Konsistenz. Die Säurezahl schwankt nach Amthor und Zink zwischen 1,74 und 3,3, wobei letztere Zahl sich auf eine 1½ Jahre alte Fettprobe bezieht.

Physikalische und chemische Konstanten des Rehfettes

Spezifi- sches Gewicht bei 15°C	starrungs- punkt	Schmelz- punkt	punkt seifungs- Jo		Jodzahl Hehner- zahl		Autor
0,9659	39—41	52-54	190,0	32,1	95,8	0,99	Amthor u. Zink

## Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Rehfettes

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Gewicht starrings-		Schmelz- Ver- punkt seifungs- o C zahl		Azetyl- zahl	Autor
0,9622	49,50	6264	200,5	27,9	12,5	Amthor u. Zink

#### Elchfett

Graisse d'élan. — Elk fat

Das frische Elchfett enthält nach Amthor und Zink  $0,43\,^{\circ}/_{\circ}$  freie Fettsäuren, auf Ölsäure bezogen, ein 2 Jahre altes  $1,65\,^{\circ}/_{\circ}$ . Shukow fand einen Gehalt an freien Fettsäuren von  $1,8\,^{\circ}/_{\circ}$  und an unverseifbaren Bestandteilen von  $0,23\,^{\circ}/_{\circ}$ .

# Physikalische und chemische Konstanten des Elchfettes

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt °C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- zahl	Autor
0,9625	37—38 —	49—52 —	195,1 200	35,0 35,9	0,78	Amthor u. Zink Shukow

## Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Elchfettes

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Azetyl- zahl	Autor
0,9584	48—50 46,7	53—55 —	201,4	27,8 —	16,2	Amthor u. Zink Shukow

#### Gemsenfett

### Graisse de chamois. — Chamois fat

Eigenschaften. Das Gemsenfett hat eine graugelbe Farbe, feste Konsistenz und einen scharfen Geruch. Seine Säurezahl beträgt nach Amthor und Zink 3,2, die 1,61 %0 freier, auf Ölsäure bezogener Fettsäure entspricht.

## Physikalische und chemische Konstanten des Gemsenfettes

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- zahl	Autor
0,9697	42-43	54—56	203,3	25	1,8	Amthor u. Zink

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Gemsenfettes

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Azetyl- zahl	Autor
0,9546	51—52	57—58	206,5	24,4	7,5	Amthor u. Zink

#### Renntierfett

#### Reindeer fat

Die Untersuchungen von Karassew<sup>1</sup>) haben ergeben, daß das Renntierfett einen hohen Gehalt an Tristearin aufweist; so fand er in einer Fettprobe
61,1% Stearinsäure,

 $1,4^{\circ}/_{\circ}$  Palmitinsäure,  $38,5^{\circ}/_{\circ}$  Ölsäure.

Die Säurezahl von zwei Fettproben war 4,35 und 5,3, was 2,19 resp. 2,67 °/o freier Säuren, auf Ölsäure bezogen, entspricht.

Physikalische und chemische Konstanten des Renntierfettes

Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Jodzahl der Fettsäuren	Autor
47,73 —	48 47,8	194,4198,8	31,36—35,80	34,5 —	Tischtschenko <sup>2</sup> ) Karassew

#### Rindermarkfett

Graisse de moëlle de bæuf. — Beef marrow fat. — Grasso di midollo di bove

Chemische Eigenschaften. Das Rindermarkfett wird aus den Röhrenknochen der Rinder gewonnen\*). Die von Eylerts im Rindermarkfett gefundene, sogenannte Medullinsäure ist nach Thümmel³) nichts anderes als ein Gemisch von Palmitinsäure und Stearinsäure. Die Fettsäuren des Rindermarkfettes bestehen aus etwa 40 % Ölsäure, 35 % Stearinsäure und 25 % Palmitinsäure.

Das frische Rindermarkfett enthält nach Zink 0,8%, älteres 0,95% freie Fettsäuren auf Ölsäure berechnet.

Das Rindermarkfett findet vielfach in der Pharmazie zur Darstellung von Pomaden Verwendung.

Physikalische und chemische Konstanten des Rindermarkfettes

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Gewicht rungs-		Verseifungs- zahl	Jodzahl	Reichertzahl	Autor
0,9311-0,9380	29—31	37—45	195,8—198,1	39,2—50,9	1,1	Zink
—	—	—	199,6	55,4		Lewkowitsch

<sup>1)</sup> Karassew, Chem. Ztg. 1899, 659.

<sup>2)</sup> Tischtschenko, Zeitschr. f. angew. Chem. 13, 167 (1900).

<sup>\*)</sup> Thümmel, Chem. Ztg. Rep. 1890, 191.

<sup>\*)</sup> Über den Fettgehalt der Röhrenknochen s. unter Knochenfett.

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Rindermarkfettes

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Erstarrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Autor
0,9300,9399	39,0—40 — 37,9—38	44—46 45,1	204,5 201	44,3 55,5	Zink <sup>1</sup> ) Valenta <sup>2</sup> ) Lewkowitsch

#### Knochenfett

Graisse d'os. — Bone fat. — Grasso d'ossa

Vorkommen. Das Knochenfett wird bei der Herstellung von Knochenmehl und Knochenkohle als Nebenprodukt gewonnen. Die Knochen der Säugetiere und der Vögel bestehen aus der Knorpelsubstanz, Knochensubstanz und dem Knochenmark. Das Knorpelgewebe enthält etwa  $3-5\,^{\circ}/_{\circ}$  Fett, die Knochensubstanz ist fettarm, während das Knochenmark etwa  $90-96\,^{\circ}/_{\circ}$  enthält. Der Fettgehalt der Knochen verschiedener Körperteile schwankt bedeutend. Am fettreichsten sind die Beckenknochen, die Rückenwirbel und die verschiedenen anderen Röhrenknochen; am fettärmsten sind die Unterschenkelknochen und die Schienbeine. In der nachstehenden Tabelle findet sich die Zusammensetzung von trocknen Rindsknochen.

	Leimgebende Knochen- substanz	Fett	Asche
Beckenknochen	29,58	22,07	40,08
Rippe	35,94	11,72	52,34
Schienbein	30,23	8,50	69,24
Unterarm	27,17	18,38	45,45
Röhrenknochen	29,68	9,88	60,44
Unterschenkelknochen .	37,07	2,90	61,32
Rückenwirbel	31,85	22,65	45,50

W. Glikin<sup>3</sup>) bestimmte in einer Reihe von Röhrenknochen verschiedener Tiere und des Menschen verschiedenen Alters den Gehalt an Trockensubstanz und Fett und fand die nachstehenden Resultate:

<sup>1)</sup> Zink, Zeitschr. f. anal. Chem. 36, 5 (1897).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Valenta, Zeitschr. f. Chem. Ind. 2, 265 (1887).

<sup>3)</sup> W. Glikin, Lecithingehalt des Knochenmarks bei Mensch u. Tier. Bioch. Zeitschr. 4, 235 (1907).

										Alter der Tiere resp. Menschen	Trocken- substanz	Fett in der Trockensubstanz
Rind	A					•				ältere Tiere	93,19	95,55
***	В									<b>)</b>	97,44	94,47
27	C									27 27	98,55	85,34
Kalb	A										98,20	61,69
21	В										98,04	61,09
77	$\mathbf{C}$											88,58
Pferd	$\mathbf{A}$									18 Jahre	88,93	85,68
1)	В										96,90	95,39
"	C									10 "	82,31	83,46
"	D									6 "	97,10	89,19
77	$\mathbf{E}$									2 "	96,97	84,04
Fohlen	A										88,62	74,73
Schwein	A									ältere Tiere	97,95	92,74
2)	В									27 29	95,32	89,40
77	C									77 79	96,17	_
"	D									"jung"	97,19	98,66
Hammel										ältere Tiere	_	72,36
"	В										96,61	92,62
"	C									junge Tiere	95,91	96,22
27	D									" "	85,20	69,74
Mensch	U									88 Jahre	97,13	89,06
"	$\mathbf{T}$									76 "	95,83	87,76
27 29	V									61 "	88,45	77,29
"	S									56 "	78,99	72,79
"	$\mathbf{R}$									34 "		85,92
		n f	olg	en	den	F	ille	n	wur	den die ganze	n Knoche	1
Kind S	Sch									2 Jahre	-	15,32
"	$\mathbf{C}$									16 Monate		7,98
27	$\mathbf{U}$									7 "		2,50
Hund	$\mathbf{A}$										_	12,92
77	В										_	9,38
••	C										_	14,32
77	D		•	•						5 Wochen		5,42
77	$\mathbf{E}$											7,09
27	F									10 Wochen		6,64
Ferkel	$\mathbf{A}$									20 Stunden	_	5,55
27	В	(M:	it d	ler	Flas	che	ge	näh	rt)	6 Wochen		1,87
**	C				gen				1	8 "		1,29
22	v	(20	****		2000		,	•		0 ,,	(	1 29

Darstellung. Zur Gewinnung des Knochenfettes werden zwei verschiedene Methoden angewandt: 1. Die Knochen werden mit heißem Wasser ausgekocht oder ausgedämpft. 2. Die Knochen werden durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln erschöpft.

Eigenschaften. Das durch Auskochen von frischen Knochen gewonnene Fett ist von weißer bis gelblicher Farbe, von schwachem Geruch und Geschmack und weicher, butterartiger Konsistenz.

Physikalische und chemische Konstanten des Knochenfettes

Spezifisches Gewicht bei 15,5° C	Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt °C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Autor
0,914-0,916					Allen
	15-17	21-22		_	Schädler
	_		190,9	48,0-55,3	Valenta
			194,0-195,0		Lewkowitsch
			_	46,3-49,6	Wilson

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Knochenfettes

Erstarrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C	Jodzahl	Verseifungs- zahl	Autor
28	. 30			Hübl
	_	57,4	_	) Morawski und
		55,7—57,3		Demski
			200	Valenta

Das im Handel vorkommende Knochenfett wird meist aus alten, bereits teilweise in Fäulnis übergegangenen Knochen gewonnen. Dieses Fett stellt eine dunkelbraune Masse von widerlichem Geruch dar, die beträchtliche Mengen freier Fettsäuren und Kalkseifen enthält, die sich durch Einwirkung der Fettsäuren auf die in den Knochen enthaltenen Kalksalze bilden. Ferner begegnet man in diesen Fetten auch den Kalziumsalzen der Milchsäure und Buttersäure, sowie dem Cholesterin und Kohlenwasserstoffen. Nur die besten nach diesem Verfahren gewonnenen Knochenfette liefern gute, gebleichte und desodorierte Produkte; dagegen steigen mit zunehmendem Gehalt an freien Fettsäuren die Schwierigkeiten beim Bleichen derart, daß bei Fetten mit einem mehr als 50% betragenden Gehalt an freien Fettsäuren eine Bleichung nicht mehr durchführbar ist.

In seiner chemischen Zusammensetzung nähert sich das Knochenfett dem Rindermarkfett und dem Rindertalg, unterscheidet sich von

diesen durch den Gehalt an Kalksalzen der Milch- und Buttersäure und der höheren Fettsäuren (Kalkseifen).

Valenta<sup>1</sup>) hat eine Reihe von Knochenfetten, die nach beiden Verfahren gewonnen wurden, untersucht und die in der Tabelle angegebenen Zahlen gefunden:

Knochenfett	Nr.	~ Wasser	% Fettsäuren	Freie Fettsäuren	• Schmelzpunkt • der Fettsäuren	Verseifungs- zahl der Fettsäuren	Jodzahl der Fettsäuren	% Asche	Bemerkungen
	1	6,31	89,8	25,8	41,5	206	52,1	1,35	Sehr unrein, fast schwarz,
ت.	2	2,20	93,7	-	42,3	204,5	50,9	1,85	unangenehm riechend Braun
ier	3	2,55	91,5	18,7	41,7	205	51,3	2,01	<del></del>
Extrahiert	4				42,0	205	48,0	_	Fettsäuren aus 1 destilliert
ixt	5	17,00	93,5	26,5	41,5	200	51,3	1,3	Dunkel
7	6	1,33	_	24,6	41,5	206,1	55,8	0,11	
J	7	_	92,9	18,4	41,8	205,8	52,8	_	Sehr dunkel
ţ	8	-	92,3	20,1	42,0	205		_	_
ſ	9	-			45,1	201	44,3	- 1	Fettsäuren aus Mark-
Ausgekocht	10				33,5	208,1	75,0		knochen im Labora- torium dargestellt Fettsäuren aus Pferdemark- knochen im Laborato- rium dargestellt
V	11	2,05	90,4	14,8	41,5	207	53,5	-	_
ŧ,	12	3,08	90,7	21,9	41,7	206	52,8		_

Troicky²) findet in seinen Untersuchungen, daß die Extraktion mit niedrig siedendem Benzin reineres und besseres Knochenfett liefert, als das Auskochen, da dieses weniger Asche und mehr feste Fettsäuren enthält. Das mit hochsiedendem Benzin extrahierte Knochenfett ist von dunklerer Farbe und unangenehmem Geruch. Eine Übersicht über die von ihm erhaltenen Analysenwerte befindet sich in nachstehender Tabelle (s. Tabelle 1 auf Seite 387).

Shukow und Shestakow³) bestimmten in einer Anzahl russischer Knochenfette den Wassergehalt, Verunreinigungen und das Unverseifbare, wobei sie im letzteren 0,2 bis 0,6  $^{\circ}$ /o Cholesterin fanden. Amerikanische Knochenfette weisen einen Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen von 3—6  $^{\circ}$ /o auf (s. Tabelle 2 auf Seite 387).

2) Troicky, Chem. Ztg. Rep. 1890, 239.

<sup>1)</sup> Valenta, Zeischr. f. chem. Ind. 2, 265 (1887).

<sup>3)</sup> Shukow und Schestakow, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 8, 229 (1901).

Tabelle 1

Knochenfett	~ Wasser	> Asche	Fett- säuren	Verseifungs- zahl	Jodzabl	Erstarrungs- S punkt der Fettsäuren	≈ Ölsäure	Stearin- sänre
Naturware von besserem								
${\rm Aussehen}  .  .  .  .$	1,20	0,31	93,20	187,0	57,2	39,0	59,18	34,02
Kessel- oder Naturware	0,47	0,94	94,40	194,3	56,0	40,2	58,69	35,71
Mit Benzin extrahiert .	0,58	0,56	94,12	193,8	52,0	40,9	54,34	39,78
Naturware aus Steppen-	·							
knochen	0,84	2,40	86,10	172,0	50,3	42,65	48,08	38,02
Mit Benzin extrahiert aus			,			,		
Steppenknochen	0,78	1,25	91,30	188,7	51,5	40,75	52,20	39,10
Mit Benzin extrahiert .	0,85	1,76	91,00	181,0	54,8	40,0	55,36	35,64
n n	1,82	1,52	92,40	185,6	55,8	40,1	57,24	35,16
2) 2) .	0,91	1,06	ì	187,0		40,9	56,90	35,95
Naturware aus Pferde-	,	<b>'</b>	,	,	ĺ	,		,
knochen	1,52	1,82	91,50	184,0	62,7	36,1	63,69	27,81

Tabelle 2

	Kı	noche	enfe	tt				Reines Fett	reini orga- nisch	run- gung anorga- nisch	~ Wasser	Unver- seif- bares	. Titertest
Petersburg								98,65		15	1,20	1,80	39,9
"								99,00	0,	15	0,85	0,82	39,9
"								99,10	0,	10	0,80	0,52	40,2
Russisches								99,15	0,	10	0,75	0,50	42,5
***								97,30	0,10	0,40	2,47	1,07	40,3
**								96,60	0,05	0,50	3,58	1,12	39,1
77	aus	der	n S	Süd	ler	ı		94,35	$0,\!25$	0,90	4,50	1,40	41,4
**	"	"		,	•			92,45	0,30	0,70	6,55	1,20	40,9
"	22	;;			,			93,35	0,08	0,20	6,37	1,26	39,7
Englisches,								98,20	0,25	0,75	1,42	0,56	39,3
"		lted	st	uff	!			97,04	0,30	0,15	2,15	_	39,3

Eisenstein und Rosauer geben folgende Werte ihrer Knochenfettanalysen.

Knochenfett	- Wasser	Asche	Hehnerzahl	Säurezahl	Freie Fett- säuren auf Ölsäure berechnet	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Titertest
Niederösterreich .	0,77	0,76	92,41		1		55,55	39,60 41,90
Bayern Ungarn	1,59 2,01	0,96 0,51		31,73	15,82	193,4	53,07	40,60
Kroatien	1,91 1,25	$0,02 \\ 0,04$	91,98	82,32 64,80	32,57	195,6	1	40,20
Krain	3,47	2,32	91,73	98,90	49,71	184,9	47,16	42,30

Die direkte Bestimmung des Wassers im Knochenfett muß mit besonderer Sorgfalt durchgeführt werden, da die im Knochenfett enthaltenen Kalkseifen das Wasser hartnäckig zurückhalten. Der Wassergehalt läßt sich aus der Differenz berechnen, wenn man die Menge des Reinfettes und der fremden Beimengungen bestimmt hat.

Fettmenge. Man wägt etwa 10 g Knochenfett in einem kleinen Erlenmeyerkolben ab, setzt 3—5 Tropfen konzentrierter Salzsäure zu und erwärmt auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln eine Stunde lang, wodurch die Kalkseifen zersetzt werden. Hierauf schüttelt man die Mischung mit Petroleumäther, bis die Fettmasse in Lösung geht, und filtriert die petrolätherische Lösung durch ein gewogenes Filter in einen zweiten Kolben und wäscht mit Petroläther zwei-, dreimal nach. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers wird das Fett in einem Kohlensäurestrome bei 100—110°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der im ersten Kolben zurückgebliebene Säuretropfen und Schmutz wird auf das benutzte Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen und bei 100°C getrocknet, wodurch man den Gehalt an organischen und anorganischen fremden Beimengungen ermittelt.

Asche. Eine genau gewogene Menge trockenen Knochenfettes wird in einer Platinschale erhitzt, bis die Masse weiß geworden ist. Das in der Asche anwesende Kalzium wird in der üblichen Weise bestimmt.

Unverseifbare Bestandteile. Man dampft 5 g Knochenfett in einer Porzellanschale mit 25 ccm einer Sprozentigen alkoholischen Natronlauge bis zur Trockne ein, setzt dann 80 ccm Wasser hinzu und schüttelt die Lösung in einem Scheidetrichter mit 80 ccm Äther aus. Bei der Bildung einer Emulsion setzt man eine geringe Menge Alkohol hinzu, wodurch sich die Schichten trennen. Das Ausschütteln mit Äther wird dreimal wiederholt, die vereinigten ätherischen Lösungen werden eingedampft, der Rückstand mit Normalnatronlauge alkalisch gemacht,

in Petroläther gelöst, filtriert und nach dem Verdunsten des Äthers getrocknet und gewogen.

#### Hundefett

Graisse de chien. - Dog fat

Eigenschaften. Das Hundefett stellt ein weißes körniges Fett von sehr weicher Konsistenz dar, das beim Stehen eine feste und eine flüssige Schicht abscheidet, die sich jedoch mit der Zeit wieder in eine homogene Masse vereinigen. Die elementare Zusammensetzung des Hundefettes ist nach Schulze und Reinecke<sup>1</sup>) folgende: C 76,63, H 12,05, O 11,32.

Physikalische und chemische Konstanten des Hundefettes

Spezi- fisches Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt	Schmelz- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichertzahl	Autor
0,9230	20-21	38—40	196,4	58,7	95,7	0,63	Amthor u. Zink
0,9229	22-25	37—40	194,4	58,3	95,6	0,51	,, ,,
	26	40					Schulze u. Reinecke
				79,7—82,6			Henriques u. Hansen
		48-52		41-47			Rosenfeld

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Hundefettes

Spezi- fisches Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt °C	Schmelz- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Azetylzahl	Autor
0,9248 0,9309	34—35 35—36		198 200,3	50,2 $50.1$	9,5 12,3	Amthor und Zink
	35	39-41				Abderhalden u. Brahm²)

Die Jodzahl des Hundefettes von verschiedenen Körperteilen weicht nach Henriques und Hansen<sup>3</sup>) nicht wesentlich voneinander ab. Sie fanden folgende Jodzahlen für:

Hautfett.					82,6
Nierenfett				• .	81,4
					79,7
Gekrösefett					
Herzfett .					79.9

<sup>1)</sup> Schulze und Reinecke, Lieb. Annal. 142, 205 (1867).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Abderhalden und Brahm, Zeitschr. f. phys. Chemie 65, 331 (1910).
<sup>3</sup>) Henriques und Hansen, Skand. Arch. f. Physiol. 1900.

Dagegen differieren die von Rosenfeld gefundenen Jodzahlen in bedeutendem Maße: Schmelzpunkt Jodzahl

> Hautfett 48 ° C Omenfett 52 ° C

47 41-42

S. Gogitidse<sup>1</sup>) fütterte eine Hündin mit Leinöl und bestimmte die Jodzahlen im Depotfett, wobei er folgende Werte erhielt:

für Fett aus dem Unterhautzellgewebe . . . 69,08

Das Gewicht des Hundes war 25,15 kg

", ", Fettes ",  $1,408 \text{ kg} = 5,8^{\circ}/_{\circ}$ .

						Fettgehalt der Or	gane in Prozenten
				 		feucht	trocken
Fettgewebe	•		•		•	19,39	43,6
Eingeweidefett.						45,85	91,7
Muskeln						3,27	13,36
Herz						5,30	21,3
Leber						5,34	18,2
Pankreas						4,26	16,9
Nieren						3,18	15,2
Blut						0,61	4,46
Gehirn						10,88	41,76
Knochen						7,27	14,6
Fell ohne Haare						4,42	12,06

Bei einem fetten Hunde fand Möckel<sup>3</sup>) folgende Werte: Gewicht des Hundes 11,1 kg.

	Gewicht in Grammen	Gewicht in Prozenten des Körper- gewichts	Fett in Grammen	Fett in Prozenten des Organs
Fett	1358	12,23	517,7	38,12
Unterhautfett	998	8,99	867,6	86,94
Muskeln	4400	39,64	861,7	19,59
Eingeweide ohne Leber	1284	11,57	381,6	29,72
Leber	266	2,40	35,6	13,37
Knochen	1718	15,48	207,5	12,08
Gehirn	84	0,76	10,7	12,74

<sup>1)</sup> S. Gogitidse, Vom Übergang des Nahrungsfettes in die Milch. Zeitschr. f. Biol. 45, 353 (1901).

Schulz, Pflüg. Arch. 66, 145.
 Möckel, Pflüg. Arch. 108, 189.

### Edelmarderfett

Graisse de martre. — Pine marten fat

Eigenschaften. Das Fett vom Edelmarder, Mustela Martes L., ist bräunlichgelb, von weicher Konsistenz. Das frische Fett zeigte eine Säurezahl von 11,9 resp. 13,4.

Physikalische und chemische Konstanten des Edelmarderfettes

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Hehner- zahl	Reichert- zahl	Autor
0,9345	24—27	33—40	204	70,2	93	1,1	Amthor u. Zink

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Edelmarderfettes

Erstarrungspunkt  C	Schmelzpunkt	Jodzahl	Autor
35—37	39—43	53	Amthor u. Zink

### Dachsfett

Graisse de blaireau. — Badager fat

Eigenschaften. Das Fett vom Dachs, Meles Taxus Pall., ist ein hellgelbes Fett von weicher Konsistenz, das sich bei längerem Stehen in einen festen und einen flüssigen Anteil scheidet.

Ein von Amthor und Zink untersuchtes frisches Fett gab die Säurezahl von 5.3, ein  $1^{1}/2$  Jahre altes Fett 7.2 und ein 8—10 Jahre altes 4.5.

Physikalische und chemische Konstanten des Dachsfettes

	Spezifisches Gewicht bei 15 º C	Er- Starrungs- punkt	Schmelz- O punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichertzahl	Autor
Frisches Fett 8—10 Jahre	0,9226	<b>17—</b> 19	30—35	193,1	71,3	96	0,36	Amthor u. Zink
altes Fett .	0,9331	16—18	35—38	202,3	75,1	_	0,81	" "

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Dachsfettes

	Spezifisches Gewicht bei 15 º C	Er- Starrungs- punkt	Schmelz- O punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Azetylzahl	Autor
Frisches Fett 8—10 Jahre	0,9230	28—30	3436	193,7	73	13,1	Amthor u. Zink
	0,9457	30—31	35—37	207,1	61,9	32,6	77 77

### Kamelfett

Graisse de chameau. - Camel fat

Das von Henriques und Hansen untersuchte Fett von verschiedenen Körperteilen des Kamels gab folgende Jodzahlen und Erstarrungspunkte:

		Jodzahl	Erstarrungspunkt  OC
Hautfett . Omenfett		38,7 36,5	34,5 35,0

### Hauskatzenfett

Eigenschaften. Das Hauskatzenfett stellt ein weißes körniges Fett dar von etwas festerer Konsistenz als das Schweinefett. Amthor und Zink fanden in einem frischen Fett von Felis domestica Briss. die Säurezahl 2,3 = 1,16% freier Säure, während ein etwa 1 Jahr altes Fett die Säurezahl von 25,6, entsprechend 12,87% freier auf Ölsäure berechneter Säure lieferte.

Nach Schulze und Reinecke hat das Katzenfett folgende elementare Zusammensetzung: C 75,56 %, H 11,90 %, O 11,44 %.

Physikalische und chemische Konstanten des Hauskatzenfettes

Spezifi- sches Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Hehner- zahl	Reichert- zahl	Autor
0,9304	24—36 —	39—40 38	190,7 —	54,5 —	96 —	0,9 —	Amthor u. Zink Schulze u. Reinecke

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Hauskatzenfettes

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Erstarrungs- punkt ° C	Schmelzpunkt	Jodzahl	Azetylzahl	Autor
0,9251	35—36	40-41	54,8	10	Amthor u. Zink

### Vielfraßfett

Graisse de glouton. — Glutton fat

Eigenschaften. Schneider und Blumenfeld¹) untersuchten das Fett vom Vielfraß, Gulo borealis, und fanden, daß das Unterhautgewebefett ein reinweißes halbfestes Fett von schwachem unangenehmem Geruche darstellt, während das Nierenfett eine gelbliche Farbe und eine festere Konsistenz hat. Das Körperfett zeigte einen Gehalt an freier Säure, auf Ölsäure berechnet, von 2,94 ⁰/₀.

Physikalische und chemische Konstanten des Vielfraßfettes

	Spezifisches Gewicht bei 15°C	Er- S starrungs- punkt	Schmelz- O punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- MeißlscheZahl	m	frakto- eter- zeige	Autor
Körper-{	0,9153	22—24	28-30	193,3	54,36	95,4				Schneider
fett \								45	46,1	und
Nieren-	0,9230			193,3	50,82	95,8		45	45,2	Blumen-
fett \		_						50	42,7	feld

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Vielfraßfettes

	Spezifisches Gewicht bei 15°C	Er- S starrungs- punkt	Schmelz- O punkt	Säurezahl	Jodzahl	Azetylzahl	m	rakto- eter- zeige	Autor
Körper- { fett Nieren- { fett	0,9118 — — —	37,5 — — —	40—41 — 40—41 —		55,5 — 52,8 —	3,0 — —	45 50 45 50	31,9 29,2 31,7 29,0	Schneider und Blumen- feld

<sup>1)</sup> Schneider und Blumenfeld, Chem. Ztg. 1906, 53.

#### Iltisfett

## Graisse de putois. — Polecat fat

Amthor und Zink untersuchten das Fett von einem Individuum (Putorius foetidus Gray) und fanden eine Jodzahl von 62,8. Die Jodzahl der Fettsäuren war 60,6, der Erstarrungspunkt 26—27°C, Schmelzpunkt 34—40°C. Das Iltisfett ist flüssig, von schmutziggelber Farbe mit grüner Fluoreszenz.

### Bärenfett

## Graisse d'ours. - Bear fat

Eigenschaften. Das Bärenfett sieht dem Schweinefett sehr ähnlich; es ist im frischen Zustande weiß, fast halb durchscheinend, wird mit der Zeit gelblich. Das frische Fett riecht angenehm nach Speck, die Konsistenz des Bauchfettes ist weicher als die des Nierenfettes.

Raikow¹) fand in einem frischen Fette den Säuregehalt zu 1,15°/o; nach Schneider und Blumenfeld²) hatte ein von ihnen untersuchtes Fett 15,38°/o freie Säure, auf Ölsäure berechnet.

## Physikalische und chemische Konstanten des Bärenfettes

			Verseifungs- zahl Jodzahl		Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Breck expon Butter ton bei °C	hungs- ent im refrak- neter	Autor
Bauchfett	,	1 -	194,9	98,5	_	1,66	25	61,2	Raikow
23	(	0,9209					40	53,0	77
Nierenfett	15	0,9211	200,4			1,15	25	61,2	"
				107,4					
77	-		_		-		<b>4</b> 0	53,0	**
פי	15	0,9156	191	80,7	94,5	0,33	20	60,8	Schneider u.
22		_	_				50	45,5	Blumenfeld
**	15	0,913	203,4	80,43					Kebler u.
i									Pancoast <sup>3</sup> )

(Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Bärenfettes s. Seite 395.)

### Fuchsfett

Graisse de renard. — Fox fat

Eigenschaften. Das Fuchsfett hat eine salbenartige Konsistenz, es ist weiß mit schwachem Stich ins Rötliche.

1) Raikow, Chem. Ztg. 1904, 293.

Schneider und Blumenfeld, Chem. Ztg. 1906, 53.
 Kebler und Pancoast, Journ. de Pharm. 1903, 304.

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Bärenfettes

	Spezifisches Gewicht bei 15° C	Er- S starrungs- punkt	Schmelz- Opunkt	Säurezahl	Jodzahl	Azetylzahl	expon Butter	nungs- ent im refrak- neter	Autor
Bauch- fett			32 bis 32,25			<u> </u>			Raikow
$\begin{array}{c} \text{Nieren-} \\ \text{fett} \end{array}$			30,5 bis 31,0						"
"	0,9347	36,1	37,5 —	203	76,5 —	5,7	40 50	43,0 37,6	Schneider u. Blumenfeld

Amthor und Zink¹) untersuchten Fettproben von zwei Individuen von Canis vulpes L. und fanden im frischen Fett die Säurezahl von 5.9 = 2.97% freier Säure, auf Ölsäure bezogen, während ein zwei Jahre altes Fett die Säurezahl 15.9 = 7.99% freie Säure aufwies.

Physikalische und chemische Konstanten des Fuchsfettes

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Erstarrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt °C	punkt seifungs-		Reichert- zahl	Autor
0,9412	24—26	35—40	191,7	75,3—84	1,3	Amthor, Zink

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Fuchsfettes

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Erstarrungs- punkt °C	Schmelz- punkt °C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Azetyl- zahl	Autor		
0,9492	36—37	41-43	205,7	65,4	43,1	Amthor, Zink		

### Luchsfett

Graisse de lynx. — Lynx fat

Eigenschaften. Das Luchsfett von Lynx europaeus stellt bei Zimmertemperatur eine weiche körnige Masse von unangenehmem Geruch dar. Eine von Schneider und Blumenfeld untersuchte Fettprobe zeigte 0.41% freier Säure, auf Ölsäure berechnet.

<sup>1)</sup> Amthor und Zink, Zeitschr. f. anal. Chem. 36, 1 (1897).

## Physikalische und chemische Konstanten des Luchsfettes

Spezifisches Gewicht bei 15° C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche Zahl		rakto- anzeige	Autor
0,9248	190,22	110,60	95,77	0,43 {	20 45	70 50,5	Schneider u. Blumenfeld

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Luchsfettes

Spezifisches Gewicht bei 15° C	Erstarrungs- punkt °C	Schmelz- punkt °C	Säure- zahl	Jodzahl	Azetyl- zahl	Refrakto-   meter-   anzeige   bei     ° C		Autor
0,9412	25	35,5	202,7	111,8	$7,67$ $\left\{$	35 45	53,9 48,3	Schneider u. Blumenfeld

### Wildkatzenfett

Eigenschaften. Das Wildkatzenfett von Felis L. ist ein graugelbes, körniges Fett von etwas festerer Konsistenz als das Schweinefett. Die Säurezahl des frischen Fettes beträgt nach Amthor und Zink 9,3, entsprechend 4,67 %0 freier, auf Ölsäure berechneter Säure.

## Physikalische und chemische Konstanten des Wildkatzenfettes

Spezifisches Gewicht bei 15° C	Erstarrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt °C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- zahl	Autor
0,9304	26—27	37—38	199,9	57,8	2,5	Amthor, Zink

## Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Wildkatzenfettes

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Erstarrungs- punkt ° ('	Schmelz- punkt °C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Azetyl- zahl	Autor
0,9366	3637	40-41	203,8	58,8	19,5	Amthor, Zink

### Schweinefett

Graisse du porc, Saindoux. — Lard. — Strutto

Vorkommen. Das Schweinefett ist, je nach dem Körperteile, verschiedener Art. Die äußere Fetthülle des Schweines, die den ganzen Körper umgibt, Speck genannt, ist viel leichter schmelzbar, als das im

Inneren des Körpers längs der Rippen, der Eingeweide und Nieren abgelagerte Fett, das im gewöhnlichen Leben Schmeer, Liesen, Lendenfett, Nierenfett genannt wird. Die größte Ausbeute und das beste Schmalz auch in bezug auf Konsistenz und gutes Aussehen liefern die Liesen junger Schweine.

Darstellung. Die Liesen werden zunächst mittels eines Messers von den noch anhaftenden roten und fleischigen Teilen, sowie von den sie bedeckenden Häuten befreit, in kleine würfelförmige Stücke zerschnitten, mit Wasser gewaschen und dann in Kesseln auf freier Flamme oder besser in Porzellangefäßen auf einem Dampfbade erhitzt. Das Fett wird während des Erhitzens umgerührt, bis es vollkommen klar und durchsichtig geworden ist, und dann durch dichte Leinewand in steinerne Gefäße, Fässer usw. gegossen. Nach dem Abkühlen wird das Fett gelinde umgerührt, bis es weiß und undurchsichtig, aber nur dickflüssig geworden ist. Dieses Rühren geschieht zu dem Zwecke, um die Bildung von Spalten beim Erstarren zu vermeiden, die der Luft reichlichen Zutritt in das Innere des Gefäßes getatten und dadurch das Ranzigwerden begünstigen.

Mit Ausnahme von Ungarn und Rumänien wird Schweinefett nur vereinzelt in Europa im Großbetriebe gewonnen. Dagegen wird das Schweineschmalz in den Vereinigten Staaten in den großen Schlachthäusern mit überhitzten Wasserdämpfen dargestellt und in ungeheuren Mengen nach allen Ländern exportiert. Man unterscheidet folgende Marken im Kleinhandel.

- a) "Blasenschmalz" (Bladder lard) (weil es in Schweinsblasen verkauft wird), die beste Qualität und b) "Kübelschmalz" (Kep lard), das außer dem Eingeweidefett auch Speck, sowie Kopf- und Fußfett usw. enthält. Nach den verwendeten Fettarten und nach der Darstellungsweise unterscheidet man die folgenden Handelsmarken:
- 1. Neutral Lard (Neutralschmalz). Dieses Fett wird aus dem Netz- und Gekrösefett in vollständig frischem Zustande durch Ausschmelzen im Wasserbade bei 40—50°C gewonnen und ist das teuerste Schweinefett. Es ist weiß und fast neutral, wird zur Margarinefabrikation benutzt.
- 2. Neutral Leard Imitation wird aus Rückenfett in derselben Weise wie Neutralschmalz dargestellt. Dieses Fett hat eine etwas weichere Konsistenz und findet ebenfalls in der Margarinefabrikation, sowie auch in der Zuckerbäckerei und Biskuitfabrikation Verwendung.
- 3. Leaf Lard (Speckschmalz). Beim Behandeln der bei der Gewinnung von Neutralschmalz zurückgebliebenen Rückstände mit direktem Dampf unter Druck erhält man diese Sorte Fett.
- 4. Choice Lard. Dieses Fett wird aus den Rückständen von der Fabrikation beider Sorten Neutralschmalz durch Ausschmelzen in offenen, mit einem Dampfmantel versehenen Kesseln gewonnen.

5. Prime Steam Lard (Dampfschmalz). Dieses Fett gewinnt man durch Ausschmelzen der Rückstände der Neutralschmalzfabrikation und anderer fetthaltiger Körperteile der Schweine durch direkte Einwirkung von Dampf entweder in offenen Gefäßen oder in Autoklaven bei einem Druck von 2¹/2—2³/4 Atmosphären. Die Farbe dieses Fettes hat gewöhnlich einen Stich ins Grüne, manchmal sieht sie auch etwas grau oder schwach gelb aus, der Geschmack ist hervortretend, die Konsistenz ist meistens körnig. Das Prime Steam Leard wird oft in Amerika selbst, so auch in Deutschland einer Raffination unterworfen, wodurch es ein besseres Aussehen gewinnt.

Eigenschaften. Das Schweineschmalz ist weiß, körnig, von Salbenkonsistenz, hat einen schwachen eigentümlichen Geruch und einen angenehmen, etwas süßlichen fetten Geschmack, besonders die aus dem Netzfett, Gekrösefett und Rückenfett hergestellten Sorten. Die geringeren Qualitäten haben einen anfangs faden Geschmack, der beim längeren Stehen verschwindet. Der Luft und dem Licht ausgesetzt, wird das Schweinefett gelblich bis gelb, nimmt einen ranzigen Geruch und kratzenden Geschmack an.

Unter "Bratenschmalz" versteht man ein mit Zwiebeln erhitztes oder mit Gewürzen (Mayoran, Thymian, Lorbeer usw.) versetztes Schweinefett, das durch Behandeln des amerikanischen Schweineschmalzes dargestellt wird.

(Physikalische und chemische Konstanten des Schweinefettes und der Fettsäuren s. Seite 400, 401 und 402.)

## Zusammensetzung

Das Schweinefett besteht hauptsächlich aus den Glyzeriden der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure, sowie aus geringen Mengen Linolsäure und wahrscheinlich auch Linolensäure. Während Benedikt und Hazura in europäischem Schweineschmalz keine Linolsäure finden konnten, wies Fahrion¹) deren Anwesenheit dadurch nach, daß er bei den flüssigen Fettsäuren des Schweinefettes, besonders des amerikanischen, Jodzahlen feststellen konnte, die zwischen 93—106 liegen und manchmal, wie Lewkowitsch²) bestätigt, auch 115,5 erreichen können. Das Vorhandensein von Linolsäure in europäischem Schweinefett geht auch aus den Untersuchungen von Wallenstein, Fink und Bömer³) hervor, die für mitteleuropäisches resp. deutsches Schweinefett eine innere Jodzahl von 93—96 resp. 93,5 bis 103,7 fanden.

Farnsteiner stellte in zwei Proben europäischen Schweinefettes von der Jodzahl 51,4 folgendes Mengenverhältnis der Fettsäuren fest:

<sup>1)</sup> Fahrion, Chem. Ztg. 1893, 610.

Lewkowitsch, Chem. Ztg. 1894, 1189.
 Wallenstein, Fink und Bömer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.
 538 (1898).

			I.	II.
Feste Fettsäuren .			$41,3^{0}/_{0}$	42,20/0
Flüssige Fettsäuren			$53,7^{0}/_{0}$	$53,1^{\circ}/_{\circ}$

Die 53,1 Teile der flüssigen Fettsäuren gaben 39,2 Teile Ölsäure und 13,9 Teile weniger gesättigter Säuren, aus denen die Linolsäure als Tetrabromid isoliert und auf solche Weise das Vorhandensein der Linolsäure im Schweinefett nachgewiesen wurde.

Auf die Anwesenheit stärker ungesättigter Säuren als Ölsäure, sowie großer Mengen Myristin- und Laurinsäure im amerikanischen Schweinefett weisen die Untersuchungen von Partheil und Ferié1) hin, die folgende Zusammensetzung der Fettsäuren eines amerikanischen Schmalzes von der Jodzahl 65,78 geben.

Stearinsäure							8,16-8,64%
Palmitinsäure							$4,36-4,59^{0}/o$
Myristinsäure							$14,03 - 14,68^{0}/o$
Laurinsäure							13,08—10,27°/o
Ungesättigte S	βäι	ıreı	1				53,7354,37°/o
Davon stärker	u	nge	esät	ttig	te		$10,03^{\circ}/_{\circ}$

Die Zusammensetzung des Schweinefettes variiert je nach den Körperteilen, denen das Fett entnommen wird, nach der Fütterung der Tiere, dem Klima usw. V. Henriques und C. Hansen<sup>2</sup>) haben gefunden, daß bei Schweinen, sowie auch bei Hunden, Pferden, Ochsen, Schafen, Gänsen und Kamelen das Hautfett regelmäßig eine höhere Jodzahl bezw. einen niedrigeren Erstarrungspunkt als das Fett der inneren Organe zeigte. Beim Schwein, Kamel, Seehund und Delphin, die ein mächtiges Fettpolster unter der Haut besitzen, zeigte sich bei der Untersuchung der äußeren, inneren und mittleren Schichten des Hautfettpolsters, daß die Jodzahlen um so niedriger waren, je weiter von der Hautoberfläche das Fett entfernt war, also am niedrigsten in den innersten Schichten. Als allgemeines Gesetz fanden Henriques und Hansen, daß das am leichtesten schmelzende Fett unmittelbar unter der Haut sich vorfindet und daß das Fett in dem Maße schwerer schmelzbar wird, wie man von der Haut den inneren Teilen sich nähert. Der Grund hierzu liegt in der verschiedenen Temperatur der verschiedenen Körperteile. thermoelektrische Messungen fanden sie für das Fettgewebe beim Schweine in der Tiefe von 1, 2, 3 und 4 cm unter der Haut bezw. 33,7, 34,8, 37 und 39°C; die Rektaltemperatur war 39,9°C. Durch Versuche an drei jungen Ferkeln desselben Wurfes, von denen das eine bei 30-35°, das andere bei etwa 0° und das dritte ebenfals bei 0° (zum Teil aber in Schafshaut eingehüllt) lebten, fanden sie auch, daß unter dem Einflusse der Kälte ein Hautfett von höherer Jodzahl und niedrigerem Erstarrungspunkt, also von höherem Oleingehalt, als bei höherer Temperatur gebildet wird.

Partheil und Ferié, Arch. d. Pharm. 241, 545 (1903).
 V. Henriques und C. Hansen, Vergleichende Untersuchungen über die Zusammensetzung des Tierfettes. Maly Jahresber. 30, 57 (1900).

## Physikalische und chemische

Spez	ifisches Gewicht	Erstarrungs- temperatur	Schmelz- punkt	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl
bei ° C		° C	• C		
15	0,9310,932				
40	0,8985				
$\begin{array}{c} \overline{15,5} \\ 9899 \end{array}$	0,8608				
50	0,89159-0,90038			_	
50			20 45 5		40.0 60.0
90 15	0,8940,897 0,9340,938		36—45,5 —	_	49,9—63,8
15	0,934-0,938	—	36-40		4664
$\frac{100}{15}$	0,861		42-48		
100	0,861-0,8614				
15 50	0,890	<u></u>		_	
50	0,8818	_		_	
69	0,8811	_	_		_
$\frac{94}{100}$	0,8628			_	_
$\frac{150}{15}$	0,85890,8641		_		59-68,4
		32	41,5-42		
_		$\begin{bmatrix} 26 \\ 27,1-29,9 \end{bmatrix}$			
	_		45—46		
	_		40,5		_
	_	-		195,3—196,6	
		_		195,2—196,2 195,8	53—76,9
		_		193—200	57—70
			_		4760
		_		195,5	61,5
_		_			$\begin{array}{c} 59 \\ 62,4 \end{array}$
	_	_			60,4-70,4
	- 4 11	_	_		57,160
	_			<del></del>	56,9—59,0 59—62
	_ 1 1/2	_		***************************************	64
_	_		_		
_	_			-	
- 1	_		_	_	51,5
-	_	-	_		01,0
,	1		ta a		

Konstanten des Schweinefettes

- I	m Ref	raktometeranze	eige im	D		
Hehnerzahl	Butter	refraktometer	Oleo- refrakto-		chungs- conent	Autor
Д	bei °C		meter	bei °C		
						Hager
						Allen
			_			77
					-	Fairley und Cooke
					_	Dietrich
	$\frac{-}{40}$	50-51,2			_	
	_		_			Königs
. —						Gladding
			_	_		Bockairy
-		-		-		Saussure
	_		_			מ
		_	_	_		77
_ _ _ _	40	44,8—53	<del></del>		<del></del>	Dennstedt, Voigtländer
	_	<u> </u>	_			Wimmel
	_		_	60	1,4539	Thörner
_				_		Goske
95,8	-	_	_			Bensemann
_		_		_		Buff
	-	_				Valenta
						Lewkowitsch Köttstorfer
	_	_	-	_		
						Geissenberger
95,1	40	49,7—51				Pastrowich
		10,				v. Hübl
		_				Schweitzer, Lungwitz
		_	<u> </u>	_		Raumer
						Wilson
		_	_			Engler und Rupp
	40	50,4-51,2		—		Mansfeld
	25	56,8—58,5				Späth
96,15	—	_	M -		_	West Knights
	40	50	<u> </u>			Beckurts, Seiler
	-	_	- 12,5	-	-	Jean
	10		_	_	1 4000	Visser
	40	51,9	_	-	1,4606	Utz

Schweinefettes
des
r Fettsäuren
der
Konstanten
chemische
nnd (
Physikalische

Schweinefettes	Autor		Allen	Mayer	Terreil	Lewkowitsch	Pactrowich	Thörner	Bensemann	Dietrich	Wallenstein n Wink	THE THE REST THE	v. Ranmer " "	Bömer		Mansfeld	Geissenbero	Tortelli und Bucceri	The state of the s	n n	Williams	10,4-11,0 Hehner und Mitchell
	Brom- thermal- probe	ວຸ			1	1	J	1		1	1	1	1	ļ				1	J		}	10,4-11,0
säuren de	Refraktometer- anzeige im Butterrefrakto- meter für flüssige Fett-	ma ma ma		1			1	1	1	1	1		1	43,1-44,7	1	44—45	1		-		-	I
Fett	Refrance ar Butt	bei °C		-		1		-		1			1	40	1	40	-	1				
en der	nngsexponent ei 60°C	Втесћ р		-	1	1	1	1,4395	1	]	ı	1		1	1	1		-			1	
e Konstant	Jodzahl dor flüssigen Fettsüuren			-	1	92 - 115,5			i	89,4-90,7	9396	103 - 105	- 1		95,2-104,9	98	100-106	97,0	8,66	Jodzahl d. Fetts.	64,2	
nisch	Mittleres kulargewicht	Т Моје	278				1	l	I	1		1	1		1	1	1	1	1	-		1
rnysikalische und chemische Konstanten der Pettsäuren des	Schmolz- punkt	D.	44	35	39	-	l	37—38	Anfang: 43—44 ( Ende: 46—47 (	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		1	1
гпуѕіка	Er- starrungs- punkt	ວຸ	39	34	39	41,46-42	39,6									1		1				
	Spezifisches Gewicht		0,8445	1					I	1	1	l				!	1	1		****		
	Spe	bei °C	99	1	[				1		I						1	1				1

Hehner und Mitchell¹) fanden in dem verschiedenen Körperteilen entnommenen Fette eines sechs Monate alten englischen Schweines folgende Zusammensetzung:

	Schmelz-		Stearinsäure					
Fett aus	punkt °C	Jodzahl	Schmelzpunkt ° C					
Kopf	34,8	67,7	8,67-9,47	67,8-66,2				
Schinken	<b>34,</b> 6	61,6	8,74-9,02	67,5—67,3				
Herz	36,8	64,2	11,8410,90	67,2-66,8				
Flomen	40,0	52,8	15,7—14,4	66,5-67,2				
Rücken	35,6	67,9	8,59-9,20	66,7—66,5				

Windisch<sup>2</sup>) gibt folgende Jodzahlen für ein Schmalz aus verschiedenen Teilen eines amerikanischen Schweines an:

aus	Eingeweide	fet	t					57.34
77	Liesenfett							$52,\!55$
"	den Füßen							77,28
22	dem Kopf							85,03

Nachstehende Tabelle bringt die Zusammensetzung des von Späth untersuchten Fettes verschiedener Körperteile von 8 europäischen Schweinen.

i Sno	ezifisches   s	Schmelz-	Schmelz-	Jodza	hl der	Freie Fettsäuren		
Fett von Ger	wicht bei	punkt ler Fette	punkt der Fettsäuren	Fette	Fett- säuren	ccm norm. KOH pro 100 g	auf Ölsäure berechnet	
Nieren . 0	),8607 ),8590 ),8588	33,8 43,2 44,5	43,2	,	61,90 54,20 54,40	0,54 0,58 1,28	0,152 0,163 0,360	

Das von Mansfeld<sup>3</sup>) untersuchte Schweinefett von verschiedenen Körperteilen zeigte folgende Refraktometeranzeigen und Jodzahlen:

			Refraktometer- anzeige bei 40 ° C	Jodzahl
Schweinefett	aus	Speck	51,2	65,6
77	17	Bauchfilz	50,4	60,0
>>	"	Eingeweidefilz	49,0	53,0

Hehner und Mitchell, Analyst 1896, 326.
 Windisch, Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamte 12, 621 (1896).
 Mansfeld, Forschungsber. über Lebensm. u. Bez. z. Hyg. I. Heft 3.

<sup>26\*</sup> 

Die Zusammensetzung des von Dennstedt und Voigtländer untersuchten nordamerikanischen Schweinefettes ist in der nachstehenden Tabelle angegeben:

	Spezifisches		Maumené-	Schmel (Bensemann	Brechungs- exponent im	
Fett aus	Gewicht 100 ° C	Jod- zahl	probe bei 40°C	Tropfen bildete sich bei °C	zu klarem Tropfen geschmolzen bei <sup>0</sup> C	Butter- refraktometer bei 40 ° C
(	0,8637	66,2	33	24	44,8	52,6
Kopf {	0,8629	66,6	32	24	44,8	52,5
	0,8631	65,0	34	24	45,0	<b>52,</b> 0
(	0,8611	61,5	37	28,5	48,5	52,4
Rücken {	0,8621	65,0	35	28,5	48,5	51,8
Į.	0,8616	65,1	38	31,5	48,5	51,9
ſ	0,8637	62,2		26	45	51,4
Schmeer {	0,8615	59,0		29	44	50,2
Į.	0,8700	63,0	30	28,5	44,5	52,0
Fuß	0,8589	68,8		24	40	44,8
ſ	0,8641	68,4	38	26	45	51,9
Schinken	0,8615	66,6		26	44	51,9
ţ	0,8628	68,3		26	44,5	53,0
Schinken (deutsch)	0,8597	55,0	30	32	46	49,2

## Gehalt an freien Fettsäuren

Das Schweinefett in frischem Zustande reagiert fast neutral. Sein Gehalt an freien Fettsäuren hängt hauptsächlich von der Behandlung des Rohfettes, von der Art des Ausschmelzens und von den Einflüssen der Luft, der Temperatur, des Lichtes usw. ab, denen das ausgeschmolzene Fett ausgesetzt ist. Der Gehalt des frisch ausgeschmolzenen Fettes an freien Fettsäuren als Ölsäure berechnet ist nach:

Dietric	h				$0,28-0,42^{0}/_{0}$
Wiley					$0,35-1,00^{0}/_{0}$
Späth	•				$0,09-0,56^{0}/_{0}$ .

E. Dietrich zeigte, welchen Einfluß die Temperatur auf den Gehalt an freien Fettsäuren des Schweinefettes ausübt, indem er ein Rohfett vor dem Ausschmelzen bei niedriger Temperatur, ein anderes bei höherer Temperatur aufbewahrte. Die Analysen gaben folgende Säurezahlen:

	Schwe	inefett
	aus rohem Schmer	aus rohem Speck
Bei niedriger Temperatur aufbewahrt und bald aus-	0.504	0.504
geschmolzen	0,504	0,504
aufbewahrt, dann ausgeschmolzen	10,920	57,775
aufbewahrt, dann geschmolzen	16,936	79,688

Die Zunahme des Gehaltes an freien Fettsäuren und die gleichzeitige Abnahme der Jodzahl beim Aussetzen des Schweinefettes der Wirkung der Luft in lose verkorkten Flaschen ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

The second of the second	Fre	ie Fettsäi	ıren		Jodzahler	1	Ölsäuregehalt aus der Jodzahl berechnet			
	frisch ausge- schmol- zen	nach 1 Jahre	nach 3 Jahren	frisch ausge- schmol-	nach 1 Jahre	nach 3 Jahren			nach 3 Jahren	
	cem nor	m. KOH p	ro 100 g	zen			Prozente			
1	0,60	6,40	32,0	63,25	53,80	39,26	73,3	62,3	45,5	
2	0,45	2,75	23,0	61,15	55,45	39,37	70,8	64,2	45,6	
3	0,75	7,80	31,6	62,90	51,85	39,56	73,2	60,0	42,30	
4	0,80	11,60	50,0	62,95	48,80	29,41	73,2	56,5	34,1	
5	1,25	6,70	36,0	57,25	49,40	26,51	66,4	57,13	30,75	
6	0,35	6,00	30,0	55,88	47,80	31,19	64,7	55,44	36,18	
7	0,45	8,40	23,0	60,10	51,04	41,08	69,7	59,20	47,65	
8	0,55	21,20	41,3	55,80	37,50	22,97	64,7	43,50	26,64	
9	1,45	1,80	10,0	52,30	52,20	40,91	60,5	60,50	47,45	
10	0,55	9,60	30,0	57,08	46,70	33,69	66,21	54,17	39,08	
11	1,60	15,40	46,0	51,75	36,71	21,56	60,0	42,85	25,00	
12	0,65	9,60	33,0	63,61	49,00	38,04	73,77	58,3	44,12	
13	0,60	4,20	18,0	52,35	46,85	36,48	60,7	54,34	42,31	
14	0,50	7,60	32,0	60,95	52,72	36,03	70,11	61,15	42,51	

Physikalische und chemische Untersuchung des reinen und verfälschten Schweinefettes

Das Schweinefett wird zur Verfälschung gewöhnlich mit Rindertalg, Hammeltalg, Baumwollsamenöl, Baumwollstearin und auch mit anderen pflanzlichen Fetten, wie Erdnußöl, Sesamöl, auch Maisöl, vermengt. Die früher aus Amerika eingeführte Marke "refined lard" bestand aus einem Gemisch von Schweinefett mit Baumwollsamenöl und etwas Rindsstearin, um die dem Schweinefett eigene Konsistenz zu erhalten. Unter den anderen Marken befanden sich solche Kunstprodukte, die gar kein Schweinefett enthielten und stellten Mischungen von Rindsstearin und Baumwollsamenöl oder Baumwollsamenstearin dar. Jetzt werden diese als Kunstspeisefett bezeichnet.

Das Schweinefett vermag unter Zusatz gewisser Bindemittel (Borax, Alaun, Natronlauge, Kalkmilch) sehr große Mengen Wasser aufzunehmen und kommt auch häufig mit diesem verfälscht in den Handel. Um darauf zu prüfen, wird das Fett in ein kalibriertes Reagenzglas gebracht und umgekehrt längere Zeit im Wasserbade erhitzt. Hierdurch wird das Fett von der wässerigen Lösung geschieden; auch etwaige andere Beimengungen scheiden sich dabei aus.

Die Gegenwart von Wasser wird am Knistern beim Schmelzen des Fettes über einer Flamme erkannt.

Dem Langfurthschen¹) Kennzeichen des aus Rinderstearin und pflanzlichen Ölen (Kottonöl, Erdnußöl) bestehenden Kunstschmalzes, zu einer grob kristallinischen Masse zu erstarren, im Gegensatz zum echten Schweinefett, das eine feinkristallinische Struktur mit einer matten, gefalteten Oberfläche zeigt, darf nur sehr wenig Bedeutung beigemessen werden, da die körnige Struktur des Kunstschmalzes jetzt mechanisch vernichtet wird.

Um reines Schweinefett von verfälschtem zu unterscheiden, hat Soltsien auf die eigentümliche Konstruktion beim Erstarren des geschmolzenen Schweinefettes hingewiesen. Läßt man Schweinefett bei gelinder Wärme schmelzen und möglichst schnell bei annähernd gleicher Temperatur erkalten, so findet bei reinem Schweinefett eine Kontraktion statt, die sich besonders deutlich auf der Oberfläche zeigt. Man wählt zum Ausgießen kleine Schälchen oder halbkugelförmige Tuschnäpfe. Bei reinem Fett zeigt sich in der Mitte eine Einsenkung, die bisweilen von einem ringförmigen Wulst umgeben ist; von der Mitte aus gehen strahlenförmige Erhebungen nach der Peripherie hin, die der Oberfläche ein kristallinisches Gefüge aufprägen. Ein mit Öl oder Talg versetztes Schmalz erscheint glatt, ohne Einsenkung und Wülste, kraus marmoriert, aber nicht fächerartig belegt. Ganz besonders schön tritt die Erscheinung hervor, wenn man 1 Teil Fett in 4 Teilen reinem Amylalkohol warm löst, schnell abkühlt, filtriert und die Probe mit dem Rückstande anstellt. Bei amerikanischem Schmalz versagt die Probe meistens, bei deutschem wird sie mit zunehmendem Alter schwächer.

Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht des mit Baumwollsamenöl oder Arachisöl versetzten Schweinefettes ist höher als das reine Fett, so daß eine Fettprobe, die bei 100°C ein höheres spezifisches Gewicht zeigt als 0,861, als verdächtig anzusehen ist.

<sup>1)</sup> Langfurth, Chem. Ztg. 1888, 1660.

Folgende Tabelle bringt eine Zusammenstellung der spezifischen Gewichte von Schweinefett und Zusatzfetten, sowie von Kunstschmalz.

Spezifische Gewichte von Schweinefett und Zusatzfetten

				Spezifis	sches Gewi	cht bei °C	
·				37,8° (100° F) (Wasser 37,8 = 1)	99 ° (Wasser 15,5 = 1)	100° (Wasser 40 = 1)	Autor
Reines Schweinefett	•	•		0,905 bis 0,907	0,860 bis 0,861	0,85997 bis 0,86191	Allen Pattinson Crampton
Schweinefettstearin	•	•	•	-	_	0,8575 bis 0,85792	Crampton
Baumwollsamenöl .					0,868 bis 0,8725	0,8672	Pattinson Allen
"	•	•		_		0,86681 bis 0,86774	Leone und Longi
Baumwollstearin .	•	•		0,911 bis 0,912		0,86463	$Allen \ Crampton$
Rinderstearin	•			_	0,8570	0,85444 bis 0,85888	Pattinson Crampton
Arachisöl				_	0,8673		Allen
Kokosnußöl	•			0,910 bis 0,916	0,8736		77
Armours "compound	lar	d"		_		0,86121 bis 0,86222	Crampton
Fairbanks "compoun	d la	ardʻ			_	0,86289	77

Fairley und Cooke haben in den von ihnen hergestellten Gemischen von Schweinefett und Baumwollsamenöl die spezifischen Gewichte bei 50° bestimmt und folgende Zahlen gefunden:

		Schweinefett 0,90038 Baumwoll- samenöl 0,90879	Schweinefett 0,89159 Baumwoll- samenöl 0,89992
Schweinefett + 10°	o Baumwollsamenöl	0,90116	0,89246
$+20^{\circ}$	o ",	0,90209	0,89328
$+30^{\circ}$	0 ,,	0,90302	0,89421
$+50^{\circ}$	0 ",	0,90494	0,89617
" + 75 °/	,,	0,90736	0,89850

Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt des Schweinefettes schwankt zwischen 33,8 und 48°C. Benedikt und Wolfbauer geben für die

Mehrzahl der Fälle 36—40°C als äußerste Grenzen an. Es sind folgende Schmelzpunkte für Schweinefett aus verschiedenen Körperteilen beobachtet worden:

		,		Fett von	Schmelzpunkt  OC	Autor
Amerikanisch				Huf	35,1	Wiley
**				Kopf	35,5	"
22				Fuß	42,5	79
"				Schinken	44,5	"
Europäisch .				Rücken	33,8	$\operatorname{Sp\ddot{a}th}$
27 *				Nieren	43,2	"
;, .			•	Netz	44,0	77

Späth<sup>1</sup>) fand, daß bei alten, oxydierten Schweinefetten mit der Abnahme der Jodzahl und Zunahme der Säurezahl eine Erhöhung des Schmelzpunktes stattfindet, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt:

Schweinefett frisch ausgeschmolzen	Schmelzpunkt	Schweinefett nach 3 jährigem Aufbewahren in lose verkorkten Flaschen	Schmelzpunkt  OC	
1	34	1	38,5	
2	39	2	39,5	
3	36	3	39,5	
4	33,5	4	38,5	
5	40,5	5	40,5	
6	31,5	6	33	

Erstarrungspunkt. Goske²) bestimmte in einer Anzahl von Schweinefetten den Erstarrungspunkt und fand folgende Zahlen:

							Erstarrungspunkt  OC
Europäiscl	nes Schweine	fet	t.	•		•	27,10—28,62
"	>>						26,64-29,34
"	"						29,10-29,95
Reines Da	mpfschmalz					,	24,10-26,00
77.	77		•				25,05-25,50
**	***						26,40-27,06
מ	**						24,9
22	77						23,67—26,18

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Späth, Zeitschr. f. anal. Chem. 35, 471 (1896). <sup>2</sup>) Goske, Chem. Ztg. 1892, 1560.

			 	Erstarrungspunkt  OC
Verfälschtes	Schweinefett			30,50
77	77			29,73—29,80
 <del>27</del>	**			29,90-30,15
**	<b>27</b>			31,95—33,00
;;	77			35,90-36,58
77	"			35,50—35,75

Refraktometrische Probe. Diese Reaktion wird als eine Vorprobe angewendet und läßt oft Verfälschungen direkt erkennen, jedoch nicht bei geringem Zusatz von Rindertalg und Hammeltalg. Amagat und Jean¹) fanden in reinen Schweinefetten, sowie in den zur Verfälschung verwendeten Fetten folgende Ablenkungen im Oleorefraktometer:

Ablenkung im Oleorefraktometer nach Amagat und Jean

						Grade im Oleo	orefraktometer
						 Fett	Fettsäuren
Schweinefet	t, rein .				•	12,5	30
Dampfschma	alz					13	30
Schweinefet	tstearin .					—10 bis —11	-
Rindertalg						-16; -17	<del> 4</del> 0
Rindssteari	a					- 34	
Kälbertalg						— 19	
Baumwollsa	menöl					+ 20	+10
Baumwollsa	menstearin					+ 25	+20
Sesamöl .							<del></del> 18
Arachisöl						+5	
Schweinefet	$t + 10^{0}/o$	Rinderta	lg			— 12	-
' "	+20 "	77				— 13	
77	+50 "	"				14	33
***	+ 5 "	Baumwo	llsa	me	nöl	<b>— 1</b> 0	-
27	+10 "	,	,			<u>-8</u>	
"	+15 "		"			<b>—</b> 7	
;;	+ 20 "	,	"			<u> </u>	
59	+25 "		"			5	
77	+30 "		,			4	****
**	+40 "		"			0	
77	÷ 50 "		,			-3	

<sup>1)</sup> Amagat und Jean, Monit. Scient. (4) 4, 346 (1890).

					Grade im Ole	orefraktometer			
					Fett	Fettsäuren			
Schweinefet	t + 5º/o Ba	umwollste	arin	•	— 11				
. "	+10 "	"			7				
**	+ 20 "	>>			4	_			
**	+30 "	"		•	3	_			
77	+40 "	"			<b>— 2</b>				
"	+50 "	"			+1				
37	+20 " Ar	achisöl .			<del>-</del> 8	23			
"	+20 , Se	samöl .				<b>—</b> 20			
Schweinefett 40%, Rindertalg 40%,									
Baumwol	llsamenöl 20%	/o · ·				24			
Dampfschmalz 60 %, Rindertalg 15 %,									
Arachisö	1 25 %				<b>—</b> 8				
Schmalz 60	%, Hammelta	alg 25 0/0,			7   1				
	1 15%			•	—13	— 22			
Kokosnußöl					54				

Nachstehende Tabelle bringt die Unterschiede in den Refraktometeranzeigen zwischen den europäischen und amerikanischen Schweinefetten, die jedoch nicht so deutlich zum Ausdruck kommen.

Brechungsexponent des Schweinefettes im Butterrefraktometer

				Europäiso	hes Fett	Amerikanisches Fett			
				Skalenteile bei 40°C	Autor	Skalenteile bei 40°C	Autor		
Schweinefett	vom	Kopf	• •	_		52—52,6	Dennstedt, Voigtländer		
73	21	Rücken		50,250,4	Mansfeld	51,8-52,4	" "		
***	27	Netz		51,2	77	50,2-52	22 72		
"	22	Speckfil	z .	50,7	"	_			
**	**	Bauch		50,4	"				
22	22	Eingew	eide	49,0	27	_			
77	27	Fuß.		-		44,8	?? ??		
33	"	Schinke	n.			51,953	<b>,</b> ,,		
22	72	22		49,1	$\mathbf{B}$ ömer	49,751,8	Bömer		
Rindertalg				49,0	Mansfeld				
Pferdefett .				53,7	"	<u> </u>			
Kokosnußöl				35,5	27				
Baumwollsan	ienöl	l		61,0	29		<u> </u>		

Dupont<sup>1</sup>) verglich französische Schweinefette mit amerikanischen und fand bei den ersteren größere Ablenkungen im Oleorefraktometer. Fette von verschiedenen Körperteilen lieferten verschiedene Ablenkungen, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist:

Amerikani	sches S	schwe	eine	fett		Oleo- refraktometer ° C	Jodzahl
Netz				•		— 11,5	58
Rücken						<b>—</b> 5	61
Eingeweide .						<del> 7</del>	62
Kopf						<del>- 7</del>	63
Fuß						4	65
Darm						—11	60
Ranziges Sch	weine	fett				<del> 7</del>	63
77	**					6,5	64

 $\mbox{Sp\"{a}th}^{\,2})$  fand folgende Ablenkungen im Butterrefraktometer bei 25  $^{\rm o}$  C:

Schweinefett				56,858,5
Rindertalg				54,1—55,8
Baumwollsamenöl				67,5—68,8

Späth<sup>3</sup>) untersuchte ferner, welchen Einfluß die Ranzidität auf die Ablenkung des Fettes im Butterrefraktometer ausüben kann, und fand eine Erhöhung, die sich bei 7 ein und drei Jahre alten ranzigen Proben von Schweinefett folgendermaßen gestaltete:

Ablenkung im Butterre	efraktometer bei 25 ° C
Nach 1 Jahre	Nach 3 Jahren
59,35	62,60
60,21	62,30
60,49	62,45
57,71	58,75
60,35	62,70
61,35	63,10
58,14	63,10

<sup>1)</sup> Dupont, Bull. Soc. Chim. (3) 13, 775 (1895).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Späth, Zeitschr. f. anal. Chem. 35, 471 (1896).

<sup>3)</sup> Späth, Forschungsber. über Lebensmittel u. Bez. z. Hygiene usw., 1894.

Nachstehende Tabelle bringt die lenkungen im Butterrefraktometer:	ngt die ter:	тол	elmai	ın ¹) in	einer Anzahl	Hefelmann¹) in einer Anzahl von Schweinefetten beobachteten Ab-	ten beobach	teten AD-
	Refrak	Refraktometrische Prüfung	üfung		Chemische Prüfung	üfung	Gutachten auf Grund	uf Grund
	ni rutaraqməT nəbsrzsnisləO	Höchste zu. Jässige Refrak- tion bei der Versuchs- temperatur	Gefundene Refraktion	Jod- zahl	Becchis Probe	Welmans Probe	der refrakto- metrischen Prüfung	der chemischen Prüfung
A. Notorisch reine Schweinefette								
Bauchfett	39,0	61,6	49,4	54,7	negativ	negativ	1	1
Schmeer	30,0	26,7	54,8	52,8	۲.	£	1	1
Gekröse	30,0	26,7	53,9	48,95	2	٤		1
Rückenspeck	30,0	26,7	55,0	6,99	*	¢	1	l
Bauchspeck	31,0	54,7	51,1	58,3	£	κ	l	1
B. Handels-Schweinefette								
Amerikan. S. Radbruch	30,5	56,4	54,9	•	r	£	rein	rein
	31,1	56,1	55,1	1	£	£	*	2
Schweineschmalz	38,0	52,1	51,0		£	\$	2	=
	37,0	52,7	52,0		£	£		£
Ohne Bezeichnung	39,5	51,3	50,0	-	ε	ŧ	8	*
	39,0	51,6	50,3	1	8	ĸ	£	£
	39,0	51,6	50,6		r	æ		å
	36,0	53,3	52,4	1	r	*	æ	2
	39,5	51,3	50,0		2	\$	£	£
	40,0	51,0	49,6	 	£	£	2	s
	40,0	51,0	50,0		8	33		•

Thermalproben. Zur Prüfung des Schweinefettes werden auch die Thermalproben verwendet, die Bestimmung der Temperaturerhöhung, die bei der Behandlung des Fettes mit konzentrierter Schwefelsäure (Maumenéprobe) oder mit Brom (Bromthermalprobe) eintritt. Man bedient sich dieser Reaktion besonders in den Fällen, wo es auf eine rasche Prüfungsmethode ankommt.

Die von verschiedenen Autoren beobachteten Temperaturerhöhungen bei der Behandlung der Schweinefette und der zur Verfälschung verwendeten Fette mit konzentrierter Schwefelsäure sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Angew. 50 g Fett, a 10 ccm konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Anfangstemperatur	Temperatur- erhöhung	Autor
Schweinefett		24-27,5	$_{ m Hehner}$
Baumwollsamenöl	_	70	J. Tenner
Schweinefett	40	13-15	
Baumwollsamenöl	40	50-32	Ambühl
Amerikanisches Schweinefett	40	30-35	
Schweinefett	35	41,5	ĺ
Baumwollsamenöl	35	85,4	
Dampfschmalz	35	38,8-42	
Oleostearin	35	20,8	\ Wiley
Schweinefettstearin	35	37,7	
Kunstschmalz	35	42,1-58,9	
,	35	51,3—68,8	IJ
Schweinefett		31-32	1
Baumwollsamenöl	_	81	The sales and
Schweinefett m. 10°/0 Baumwollsamenöl	_	34	Engler und   Rupp
$^{"}$ $^{"}$ $^{20}$ $^{0}$	<u> </u>	40-42	Lupp
" " 50°/ <sub>0</sub> "		58	
Schweinefett	35	35	ĺ
Schmalzöl	35	45,3	
Oleostearin	45	31,9	Schweitzer
Baumwollsamenöl	35	61,5	Lungwitz
Armours "Compound Lard"	35	58,0	Dung "102
Talg	45	31,6	IJ

Die folgenden Zahlen geben die von Hehner und Mitchell<sup>1</sup>) erhaltenen Temperaturerhöhungen bei der Behandlung von Schweinefett mit Brom, sowie die aus der Temperaturerhöhung berechneten Jodzahlen, verglichen mit den gefundenen.

										Temperatur- erhöhung	Jodzahl berechnet	Jodzahl gefunden
										 o C	%	%
Schweinefett	1							•		10,6	58,3	57,15
77	2									10,4	57,2	57,13
77	3									11,2	61,6	63,11
**	4									11,2	61,6	61,49
;;	5									11,8	64,9	54,69
"	6									11,8	64,9	$63,\!96$
"	7									10,2	56,1	$57,\!15$
22	8									10,4	57,2	57,80
77	9									9,0	49,5	50,38
27	10									11,0	60,5	$58,\!84$
Schweinefett	+	100	o F	3au	mw	oll	san	nen	öl	11,6	63,8	64,13

Jodzahl. Da der Gehalt des Schweinefettes an gesättigten Fettsäuren, wie Henriques und Hansen gezeigt haben, von der Fütterung und davon abhängt, ob das Fett bestimmten Körperteilen oder dem ganzen Körper entnommen ist, so ist es nicht möglich, eine bestimmte Grenze für die Jodzahlen festzusetzen. K. Dietrich gibt für selbstausgelassenes deutsches Schweinefett Jodzahlen von 48-55 an, Geissenberger fand in Marktsorten Zahlen von 47-53. Lewkowitsch gibt als unterste Grenze 53 und als oberste 63 an, jedoch läßt sich diese Zahl nicht aufrecht erhalten, da nordamerikanische Schmalze die Jodzahl 70 sogar überschreiten. Nach Richardson soll in einem reinen amerikanischen Schweinefett eine Jodzahl 85 betragen haben. Trotzdem wird ein Schweinefett, dessen Jodzahl außerhalb der Grenzen 50 bis 66 liegt, als verdächtig erklärt. Auch darf nicht mit Sicherheit auf die Reinheit einer Fettprobe ein Schluß gezogen werden, wenn deren Jodzahlen innerhalb der angegebenen Grenzen liegt, denn es lassen sich durch Kombination von Rindertalg, Hammeltalg, Preßtalg einerseits und Baumwollsamenöl, Arachisöl, Maisöl andererseits Mischungen herstellen, deren Jodzahl innerhalb der Norm für reines Schweinefett liegt. Auf solche Weise kann eine normale Jodzahl allein nicht als maßgebend für die Reinheit eines Schweinefettes betrachtet werden.

<sup>1)</sup> Hehner und Mitchell, Journ. Soc. Chem. Ind. 1897, 88.

The state of the s

In folgender Tabelle befinden sich die von Goske angegebenen Jodzahlen verschiedener Kunstschmalze, die aus den Jodzahlen der Komponenten berechnet worden sind, unter Zugrundelegung der Jodzahl 20 für Rinderstearin, 65 für Dampfschmalz, 40 für Hammeltalg und 85 für Schmalzöl.

Fett	Rinder- stearin	Dampf- schmalz %	Hammel- talg %	Schmalzöl	Jodzahl berechnet		
1	10	90			60,5		
2	15	85	_		58,25		
3		70	30		57,50		
4	25	45	_	30	59,75		
5	35	25	40		57,27		

Unter der Voraussetzung, daß eine Verfälschung mit fremden Fetten nicht vorliegt, läßt sich aus den in der folgenden Tabelle angegebenen Jodzahlen mit gewisser Annäherung schließen, aus welchem Körperteile das betreffende Fett stammt.

(Tabelle s. Seite 417.)

Einen etwas sichereren Anhaltspunkt bei der Beurteilung der Reinheit eines Schweinefettes glaubte man früher in der Jodzahl des flüssigen Anteils der Fettsäuren, in der sogen. inneren Jodzahl gefunden zu haben. Wie die Erfahrung der letzten Jahre aber gelehrt hat, erwies sich die innere Jodzahl nicht absolut einwandfrei für den Nachweis einer Verfälschung im Schweinefett. Während früher als Norm für die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren bei europäischem 90 bis 96, bei amerikanischem Schweinefett zwischen 95,2 und 106 angesehen wurde, fand einerseits Bömer in einem von ihm selbst ausgeschmolzenen westfälischen Schweinefett die innere Jodzahl von 103,5 und andererseits beobachtete Lewkowitsch bei einem nordamerikanischen Schweinefett die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren von 115,5. Wallenstein und Fink liegt die innere Jodzahl für europäisches Schweinefett zwischen 93 und 96, und die für amerikanisches zwischen 103 und 105. Nach ihnen ist das Schweinefett bei einer inneren Jodzahl unter 96 rein von Pflanzenölzusätzen, dagegen muß bei einer über 105 liegenden Jodzahl ein Zusatz als erwiesen angesehen werden. Lewkowitsch setzt die höchste Grenze 110; liegt die innere Jodzahl einer Probe über 110, muß man eine Verfälschung mit vegetabilischen Ölen — Baumwollsamenöl — vermuten; findet man die Zahl unter 90, so liegt eine Verfälschung mit Kokosnußöl oder Palmkernöl vor.

	,		
	Fett von	Jodzahl	Autor
Nordamerikanisch	Kopf  " " Fuß " " Rücken " " Netz " " Schinken " "	85,03 66,2—70,4 65,0—66,6 66,0—69,7 63 77,28 69,5—69,6 68,8 69,4 65 63,6—66,7 64,7—66,3 61,5—65,1 61 58 53,1 52,55 60,4—66,7 59—63 63,3—65,0 67,7—69,0 66,6—68,4 68,4—70,4 60	Dennstedt, Voigtländer Mans Dupont Wiley v. Raumer Dennstedt, Voigtländer Mans Dupont v. Raumer Mans Dennstedt, Voigtländer Dupont  "Späth Wiley Raumer Dennstedt, Voigtländer Mans Raumer Dennstedt, Voigtländer Mans Raumer Dennstedt, Voigtländer Mans Raumer Dennstedt, Voigtländer Mans Raumer Dennstedt, Voigtländer Mans Dupont
Südamerikanisch $\left\{ \right.$	Kopf Rücken Bauch Netz	59,7 56,0 58,2 54,2	Tortelli, Ruggeri
$\textbf{Europäisch} - \!$	Rücken , Netz Schinken	53,0—58,5 61,7 50,4 55,0	Raumer " " Dennstedt, Voigtländer
" Italienisch $\left\{  ight.$	Kopf Rücken Bauch Netz	59,2—68,0 60,5—64,4 61,0—69,0 53,1—57,4	Tortelli, Ruggeri  ""  ""  ""  ""  ""

Nachstehende Tabelle bringt eine Zusammenstellung der äußeren und inneren Jodzahlen von Schweinefetten verschiedener Herkunft.

	Jod:		
	Fette	flüssigen Fettsäuren	Autor
Amerikanisches Schweinefett "Western Steam Lard" Amerikanisches Schweinefett	65,4	104,5	Wallenstein und Fink <sup>1</sup> )
(18 Proben)	58.4-62.9	95,2-104,9	Bömer
Amerikanisches Schweinefett		98—115,5	Lewkowitsch
Schweinefett Berlin	52,7	96,6	)
" Wien	60,9	95,2	Wallenstein
" Ungarn	60,4	96,2	und Fink
" Rumänien	59,5	96,0	)
Bayern (5 Proben) .	52,2—61,2	1 .	v. Raumer <sup>2</sup> )
" Westfalen	52	93,5-103,7	,
" Südamerika		92,8-100,6	) Tortelli u.
" Italien	_	92-105,3	Ruggeri
Rindertalg, australisch	38,3	92,2	1
" Berlin	45,2	92,4	11
" Ungarn	38,6	92,7	
Baumwollsamenöl, amerikanisch, weiß	108,0	147,3	Wallenstein u. Fink
gelb	107,8	146,8	u. Fink
Baumwollsamenöl, ägyptisch, gebleicht	106,5	148,2	
Baumwollsamenöl, ägyptisch, gelb	108,0	140,2	
Dattil wollsamenor, agyptisch, gerb	100,0		,
peruanisch	106,8	147,8	Bömer
Baumwollsamenöl	104,6 bis 105,7	141,9 bis 144,5	
Nigeröl	133,5	147,5	
Maisöl	122,0	140,7	Wallenstein
Arachisöl	98,9	128,5	u. Fink
Rüböl	101,1	120,7	
Kokosnußöl	80	. 54,0	
Olivenöl	79,3—81,7		Bömer

Wallenstein und Fink, Journ. d. Soc. Chim.-Ind. 1894, 71. — Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898, 539.
 Zeitsch. angew. Chem. 1897, 210.

In der folgenden Tabelle sind die äußeren und inneren Jodzahlen von Schweinefetten zusammengestellt, die verschiedenen Körperteilen entnommen sind.

Trace	Dott		dzahl der	
Ursprung	Fett aus	Fette	flüssigen Fettsäuren	Autor
Nordamerikanisch {	Kopf " Rücken " Netz "	70,0—70,4 66,2—66,4 68,2—68,4 64,6—64,9 63,6—63,6 66,5—66,7 66,4—66,7 62,7—62,9 60,4—60,7	$ \begin{array}{c c} 102,4 \\ 97,6-97,8 \\ 101,2 \\ 101,0-101,6 \\ 102,3-102,8 \\ 100,6-101,1 \\ 103,0-102,6 \\ 97,8 \\ 96,9 \end{array} $	v. Raumer¹)
	Fuß Schinken " " Kopf	69,5—69,6 67,9—67,9 67,9—67,7 68,7—69,0 59,7	98,3—98,6 101,6—101,0 99,9—100,2 103,0—103,2 100,6	
Südamerikanisch	Rücken Bauch	56,0 58,2	96,4 99,1	Tortelli u. Ruggeri²)
Italienisch	Netz I. Kopf Rücken Bauch Netz II. Kopf Rücken Bauch III. Kopf Rücken Bauch Vetz IV. Kopf Rücken Bauch Netz V. Kopf Rücken Bauch Netz	54,2 68,0 64,4 66,6 57,2 65,9 63,9 67,4 59,2 60,5 61,0 53,1 65,6 61,9 69,0 57,4	92,8 98,2 104,2 105,3 93,3 98,0 98,5 99,3 95,5 100,6 97,9 92,0 103,3 102,3 104,9 94,0	

v. Raumer, Zeitschr. angew. Chem. 1897, 210.
 Tortelli und Ruggeri, L'Orosi, 1900, April.

Um bei der Isolierung der flüssigen Fettsäuren einer Oxydation vorzubeugen, modifizierten Wallenstein und Fink die Methode von Muter und Koningh derart, daß sie etwa 3 g Fett in einem 250 ccm fassenden Kolben mit 30 ccm halbnormaler alkoholischer Kalilauge etwa <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Stunde erhitzen, bis Verseifung eintritt, die Seifenlösung unter Zusatz von Phenolphthalein mit verdünnter Essigsäure (1:10) genau neutralisieren, dann in dünnem Strahle unter Umrühren in kochende Bleiazetatlösung (30 ccm einer 10 prozentigen Lösung in 200 Teilen Wasser) eingießen und das Ganze in kaltes Wasser stellen. Nach einigen Stunden wird die Flüssigkeit fast klar; man gießt sie ab und wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser durch Dekantierung aus, ohne ein Filter anzuwenden, bis zum Verschwinden der Bleireaktion. Hierauf trocknet man die Bleiseife mit Filtrierpapier ab, bringt sie in eine Drechselsche Gasflasche, deren Grundrohr um <sup>2</sup>/<sub>3</sub> verkürzt wird, fügt 100 ccm Äther hinzu, füllt die Flasche mit Wasserstoffgas und läßt 12 Stunden stehen. Die fast farblose Lösung (beim Arbeiten an der Luft färbt sie sich dunkelgelb) wird filtriert, dann mit 40 ccm Salzsäure (1:4) durchgeschüttelt, die ätherische Schicht in ein Becherglas abgelassen, wo sich noch einige Tropfen Wasser abscheiden, und darauf in ein Kölbchen filtriert. Nachdem man den Äther im Kohlensäurestrome abdestilliert hat, trocknet man die Fettsäuren eine Stunde lang im Kohlensäure-Die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren wird in der üblichen strome. Weise bestimmt.

## Nachweis von Baumwollsamenöl

Die Gegenwart des Baumwollsamenöls im Schweinefett wird am besten durch die Welmanssche, Becchische und Halphensche Reaktion, sowie durch die Salpetersäure-, Phytosterin- und Phytosterinazetatprobe nachgewiesen.

Die Probe von Welmans besteht darin, daß man die Lösung von 1 g des zu prüfenden Fettes in 5 ccm Chloroform mit 2 ccm einer Phosphormolybdänsäurelösung und einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und durchschüttelt; die Flüssigkeit färbt sich in Gegenwart von Pflanzenölen smaragdgrün und wird auf Zusatz von Alkali blau.

Die Phosphormolybdänsäurelösung stellt man dar, indem man eine Lösung von molybdänsaurem Ammonium mit Natriumphosphat versetzt, den entstandenen Niederschlag abfiltriert und in einer Lösung von Natriumkarbonat löst. Hierauf dampft man die Lösung zur Trockne ein, erhitzt den Rückstand und versetzt ihn mit einigen Tropfen Salpetersäure, falls er blau wird, löst ihn dann nach dem Erkalten in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser auf und verdünnt die Lösung auf 10 %.

Von den tierischen Fetten geben nur die Lebertrane diese Farbenreaktion. Nach den Angaben von Lewkowitsch soll auch ranziges Schweineschmalz mitunter diese Reaktion geben.

### Nachweis von Kokosfett

Hoton weist Kokosfett im Schweinefett in der Weise nach, daß er 5 g Fett mit 10 ccm Essigsäure (spezifisches Gewicht 1,055) auf 60° C erhitzt, bis auf 40° C erkalten, die untere Flüssigkeit in eine Schale abfließen läßt und mit der zurückgebliebenen dieselbe Operation wiederholt. Die untere Schicht bringt er in eine zweite und die obere in eine dritte. Nach dem Verjagen des Essigsäuregeruchs durch Erhitzen auf 70—80° C bestimmte er die Refraktion, wobei die drei Fraktionen fallende Werte gaben, wie 50,5, 49,7, 49,3 bei reinem Schweinefett, während die Werte bei reinem Kokosfett stiegen, z. B. 34,2, 35, 35,6. Bei einem Gemisch von 85°/o Schweinefett und 15°/o Kokosfett ist die Refraktion der ersten Ausschüttelung niedriger als die des Rückstandes, zeigt also das umgekehrte Verhalten wie reines Schweinefett.

### Nachweis von tierischen Fetten

Kreis und Hafner benutzen die Eigenschaft des Rinder- und Hammeltalges, aus Äther Kristallisationen zu geben, die auch chemisch von der des Schweinefettes verschieden sind. So gibt Rinder- und Hammeltalg Palmitodistearin, während Schweinefett Heptodezylstearin gibt.

Die Gegenwart von Talg erkennt man an der charakteristischen Kristallform, wobei zuerst hauptsächlich Rinderstearin und dann etwas später Hammelstearin auskristallisiert und, je nach der Größe des Talgzusatzes, zeigt das mikroskopische Bild nur Talgstearinkristalle oder Talgstearinbüschel neben Schmalzstearintafeln.

Belfield löste 40 Tropfen des geschmolzenen Schweinefettes in 10 ccm Äther, ließ erkalten und untersuchte die ausgeschiedenen Kristalle unter dem Mikroskop, wobei Kristalle aus reinem Schmalz gewöhnlich oblonge Platten, entweder einzelne oder büschelförmig vereinigte, sind und abgeschrägte Enden haben, während die aus Rindertalg erhaltenen Kristalle Bündel sehr dünner Nadeln bilden, die pferdeschweifartig gekrümmt sind.

### Rinderfett, Rindertalg

Suif de bœuf. - Beef tallow. - Sego di bove

Darstellung. Das Rinderfett wird aus dem Fettgewebe des Rindes in der Weise gewonnen, daß man es über freiem Feuer oder durch Dampf im Autoklaven ausschmilzt, oder auch mit sehr verdünnter Schwefelsäure kocht. Das Ausschmelzen über freier Flamme heißt trockenes Verfahren, die anderen Methoden werden als nasse Verfahren bezeichnet.

Eigenschaften. Frisch geschmolzener Rindertalg ist schwach gelblich oder fast weiß und auch in dünnen Schichten undurchsichtig; er hat einen nicht unangenehmen Geruch und ist fast geschmacklos. Der nicht frische, besonders der importierte Talg hat eine grauweiße

oder schwach bis dunkelgelbe Farbe. 1 Teil Talg löst sich in 40 Teilen Alkohol vom spezifischen Gewicht 0,821.

Das Fettgewebe verschiedener Körperteile eines und desselben Tieres ist nach den Untersuchungen von E. Schulze und A. Reinecke wie folgt zusammengesetzt.

Ochs	1	Wasser	Membran	Fett
Nierengegend Netzgegend . Hodensack . Brust		5,0 4,89 8,34 30,85	0,85 0,80 1,63 4,88	94,15 94,31 90,03 64,27

Auf die Beschaffenheit des Fettgewebes übt vor allem die Nahrung sowohl wie der Gesundheitszustand, Geschlecht, Klima, Jahreszeit, in der das Tier getötet wird, einen großen Einfluß aus. In der Netz- und Nierengegend finden sich die fettreichsten Partien des Fettgewebes, an der Brust die fettärmsten. Den Einfluß der Nahrung auf den Wassergehalt des Fettgewebes studierte H. Grouven und fand, daß je schlechter das Tier ernährt wird, um so fettarmer und wasserreicher das Fettgewebe ist, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

		Wasser	Membran	Fett	Asche	Autor
Magerer Bulle Halbfette Kuh		20,95 9,41	4,19 1,66	73,86 88,68	1,0 0,25	H. Grouven
Fette Kuh .		5,29	0,97	93,74		]

Moser zeigte, daß bei demselben Tiere die Zusammensetzung des Fettes verschiedener Körperstellen nicht identisch ist.

	Schmelzpunkt °C	Erstarrungspunkt  OC	Autor
Fett von den Nieren Fett von Netz und Darm . Fett der Netzhaut	54—55 52—52,9 49,5—49,6	40,7—40,9 39,2—39,7 34,1—34,9	Moser

(Physikalische und chemische Konstanten des Rindertalges und der Fettsäuren s. Seite 424, 425 und 426.)

Zusammensetzung. Der Gehalt an freien Fettsäuren ist im Rindertalge je nach dem Reinheitszustande sehr verschieden. In frisch ausgeschmolzenem Rindertalge ist die Menge der freien Fettsäuren sehr gering und erreicht selten  $0.5\,^{\circ}/_{\circ}$ . Dagegen steigt der Gehalt an freien Fettsäuren in Handelssorten bis zu  $25\,^{\circ}/_{\circ}$  und darüber. So fand Deering in 20 Talgproben Säurezahlen zwischen 3.5 und 50, Eisenstein und Rosauer zwischen 4.6 und 38.1. Mit den Säurezahlen schwanken auch

die Azetylzahlen solcher Talgsorten je nach dem Reinheitszustande. Lewkowitsch fand in manchen Talgsorten Azetylzahlen von 2,7—8,6.

Ein bedeutender Gehalt an freien Fettsäuren beeinträchtigt den Wert des Talges, da die aus stark ranzigem Talg hergestellten Säuren sowie Seifen dunkel ausfallen.

Die Annahme, daß der Rindertalg ausschließlich aus Palmitin, Stearin und Olein (letzteres zu 50% aus der Jodzahl berechnet) bestehe, erwies sich nach den neueren Untersuchungen als nicht stichhaltig. Farnsteiner hat im Talge geringe Mengen von Linolsäurehexabromid gefunden, das auf die Anwesenheit von Linolenin hinweist. Ferner haben die Untersuchungen von Hansen ergeben, daß Palmitin, Stearin und Olein im Talge nicht in Form einfacher Glyzeride enthalten sind, da durch Umkristallisieren des Talges folgende gemischte Glyzeride resultierten:

	Schmelzpunkt °C	Verseifungs- zahl	Jod- zahl
Distearopalmitin .	62,5	195,65	
Dipalmitostearin .	55	200,2	
Dipalmitoolein	48	202,7	30,18
Stearopalmitoolein.	42	195,0	29,13

Die Verhältsnismengen des Palmitins, Stearins und Oleins im Talge schwanken je nach den Körperteilen in gewissen Grenzen. Das Verhältnis von Stearin zu Palmitin im Talg ist etwa 1:1.

L. Mayer<sup>1</sup>) untersuchte das Fett von verschiedenen Körperteilen eines dreijährigen ungarischen Ochsen und fand die in folgender Tabelle zusammengestellten Werte:

		Fe	tt		Fettsäuren						
Fett aus	Erstarrungspunkt (Pohls Methode)	Schmelzpunkt (Pohls Methode) Verseifungszahl		Hehnerzahl	Erstarrungspunkt (Pohls Methode)	Schmelzpunkt (Pohls Methode)	Neutralisations- zahl	Stearinsäure Erstarrungs- punkt 54,8°C	Ölsäure Erstarrungs- punkt 5,4°C		
	° C	o C			°C	o C	1	%	%		
Eingeweide	35,0	50,0	196,2	95,7	44,6	47,5	201,6	51,7	48,3		
Lungen .	38,0	49,3	196,4	95,4	44,4	47,3	204,1	51,1	48,9		
Netz	34,5	49,6	193,0	95,8	43,8	47,1	203,0	49,0	51,0		
Herz	36,0	49,5	196,2	96,0	43,4	46,4	200,3	47,5	52,5		
Hals	31,0	47,1	196,8	95,9	40,4	43,9	203,6	38,2	61,8		
Tasche	35,0	42,5	198,3	95,4	38,6	41,1	199,6	33,4	66,8		

<sup>1)</sup> Wagner-Fischer, Jahresb. f. chem. Technol. 1888, 844.

Physikalische und chemische

Spez bei	ifisches Gewicht	Er- starrungs- punkt	Schmelz- punkt ° C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Meißlsche Zahl
<del>                                      </del>		<u> </u>				
15	0,943-0,952		47,6—48,5	_	35,6-38,9	
15	0,925-0,929					_
$\frac{50}{15,5}$	0,8950				_	
$\frac{98}{15,5}$	0,8626					-
100	0,860-0,861		45—46	)		
			42-43	} _	-	—
			nie unter 40	,		
$\frac{100}{15}$	0,860	_				_
$\frac{100}{15}$	0,860	37	43-49	195	38-40	_
		37				
$\frac{100}{15}$	0,794	_			55,8—56,7	
		36-38	42,5—43			
		37	43-44,5			
	_	27—35	43,5—45			_
		_		195,7—200	35,4-36,4	_
		_		193,2—198	_	
·	_			195-198,4	39 - 41,2	
			-	193,2—198		
	_			193,2—198		
	_	_		190,6-198,4	32,7—43,6	_
-					40,0	
		_			43,3—44	
					45,2	
					38,3	
-					<del></del>	
					41-47,5	
,						
				_		

Konstanten des Rindertalges

			~		and a second seco	The second secon
Hehnerzahl		aktometer- nzeige		chungs- ponent	Bromthermal-	Autor
Trouter want	   bei	*	bei l		probe	Atto
	° C	: <b>a.</b> :	°C	e aneman, war va		
		-		population		Dietrich
				***********		Hager
						Allen
						77
						777 11 1
	-	_				Wolkenhaar
		_	-			Königs
-	_		60	1,4510	2000 Maria	Thörner
	_					Chateau
					35	Gill u. Rowe
						Wimmel
	-				Tourish	Beckurts u. Oelze
a serial and	_	_				Rüdorff
				*****		
						Filsinger
	-					Köttstorfer
	-					Ulzer
						Deering
95,4—96				,		Mayer
94,7 - 96,1						Eisenstein, Rosauer
			_	graphic and the		v. Hübl
			_			Wilson
estimos n						Wallenstein, Fink
*******						27 27
95,6						Bensemann
						Lewkowitsch
geoloopens.	40	49				Mansfeld
più pionesses	40	45		Non-Amplification of		Beckurts, Seiler
	40	43,9	40	1,4551		Utz
	70	7.0,0		1,2001	6,1	Archbutt
_		II Ind			6,7—7,2	
qualmaneline			_		0,1-1,2	"

talges	Autor	Archbutt	Dalican	De Schepper u. Geitel	Hübl	Thörner	Ulzer	Shukow	Lewkowitsch	Gill u. Rowe		Bensemann	Beckurts n. Oelze	Wright	Williams	Morawski u. Demski	Wallenstein u. Fink	<b>:</b>	
Rinder	Oleo- refrakto- meter		1	-			1	1	1				1	1	1		1	1	- 40
en des	Brechungs- exponent oei		1	1	1	60 1,4375			1				1		1		1	1	ļ
sänı											t aller a distribute de la constanta							1	
r Fett	Neutrali- sations- zahl mg KOH					201,6			197,2										1
nten de	Jodzahl der flüssigen Fett- säuren		1		1	1	1	1	-			1		1	1	I	92,4	92,5	1
Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Rindertalges	Jodzahl		1		1		1	1	1	54,6-57,0		1		1	41,3	25,9-32,8		1	
r chemise	Mittleres Molekular- gewicht		1		1				284,5	1			1	270-285		1			1
lische und	Schmelz- punkt	-	1	1	45	45	1	I	1	-	43-44	$\frac{\text{und}}{46-47}$	44,5—46		I	1	1	1	
Physika	Erstarrungs- punkt ° C		43,5—45	44,5	43	43—45	43,9—45	39,3—46,6	38,3—46,25	34,5-37,5		1	1		1	1	-	1	1
	Spezifisches Gewicht bei	0,8698			1	1		1		1	-		1	1					1
	Spez Ge	100	1	1	1	I	1		1	1							1		1

M. Raffo und G. Foresti<sup>1</sup>) untersuchten Fett von alten und jungen Ochsen und erhielten folgende Werte:

a Maria Maria de Caractería de		 Ver- seifungs-	Jod-	Trounct-		Viskosität bei				
		 zahl	zahl	zahl	punkt OC	50 ° C	55 ° C	60 ° C		
Ochse,	5 Jahre alt .									
	Nierenfett	196,57	34,74	95,30	47,8	34,65	28,31	25,35		
	Eingeweidefett	194,65	37,17	94,65	47,8	34,60	28,90	25,35		
Kalb,	40 Tage alt .									
	Nierenfett	198,30	34,66	92,38	47,6	33,40	26,30	24,40		
	Brustfett	198,35	43,20	92,48	-					

Auch Pastrovich untersuchte Rindertalg von verschiedenen Körperstellen und bringt folgende Analysenresultate:

Rinderta	l g	-	Talgtiter	Jodzahi
" " Bandeln vom Netz			 44,95 44,9 44,6	42,17 $41,38$ $42,12$
von den Taschen (Bankausschnitt)		•	40,7 40,5	$\frac{48,27}{48,17}$

Auf die Verschiedenheit der Zusammensetzung des Fettes von verschiedenen Körperteilen unter verschiedenen physiologischen Bedingungen wiesen Hefelmann und Mauz<sup>2</sup>) in ihren Untersuchungen hin, indem sie die Refraktometerzahl und Jodzahl des Fettes bestimmt haben.

		-	Schlachtreifes Rind									
			Intramuskulär	es Fett	Extramuskuläres Fe							
En 1991 de la la la la la English	 	 	Refraktometer- zahl bei 40°()	Jodzahl	Refraktometer- zahl bei 40°C	Jodzahl						
Kaumuskel .			54,2	58,5	48,0	43,6						
Vorderschenkel			55,0	59,2	51,0	50,1						
Rückenmuskel			50,1	45,9	47,2	41,1						
Bauchmuskel			49,6	43,7	47,2	36,8						
Hinterschenkel			53,0	57,7	49,1	46,8						
Niere					47,2	38,2						

<sup>1)</sup> M. Raffo und G. Foresti, Chem. Revue d. Fett- u. Harz-Ind. 17, 80 (1910).

<sup>\*)</sup> Hefelmann und Mauz, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 12, 63 (1906).

Hehner und Mitchell<sup>1</sup>) bestimmten nach ihrer Methode im Rindertalg den Prozentgehalt der Stearinsäure und ihr Verhältnis zur Palmitinsäure und fanden die nachstehenden Zahlen:

	Jodzahl	Stearinsäure in Fettsäuren %	Autor
Rinderstearin .	2,0	50,19—51,05	Hehner, Mitchell

Der Wert eines Talges wird nach dem Erstarrungspunkte seiner Fettsäuren (Titer) beurteilt, je höher dieser liegt, desto reicher ist der Talg an den für die Kerzenfabrikation wertvolleren festen Fettsäuren, wie aus der folgenden, von Dalican gegebenen Tabelle ersichtlich ist.

Erstarrungs- punkt Titertest	Handels- stearinsäure	Ölsäure º/o	Erstarrungs- punkt Titertest ° C	Handels- stearinsäure	Ölsüure %
35 35,5 36 36,5 37 37,5 38 38,5 39 39,5 40	25,20 26,40 27,30 28,75 29,80 30,60 31,25 32,15 33,44 34,30 35,15	69,80 68,60 67,70 66,25 65,20 64,40 63,75 62,85 61,55 60,80 59,85	44,5 45,5 46 46,5 47 47,5 48 48,5 49 49,5	49,40 51,30 52,25 53,20 55,10 57,95 58,90 61,75 66,50 71,25 72,20	45,60 43,70 42,75 41,80 39,90 37,05 36,10 33,25 28,50 23,75 22,80
40,5 41 41,5 42 42,5 43,5 44	36,10 38,00 38,95 39,30 42,75 43,70 44,65 47,50	58,90 57,00 56,05 55,10 52,27 51,30 50,35 47,50	50 50,5 51 51,5 52 52,5 53	73,05 77,10 79,50 81,90 84,00 88,30 92,10	19,95 17,90 15,50 13,10 11,00 6,70 2,90

<sup>&#</sup>x27;) Hehner und Mitchell, Analyst 1899, 319.

Dalican bestimmte ferner den Talgtiter für Talg und talgähnliche Fette verschiedener Herkunft und fand für:

	Talgtiter		Talgtiter
Entered for the Paragraph of the Paragraph (1981).	° C	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	0 C
Pariser Talg	43,5	Rindertalg (Odessa)	44,5
Gewöhnlicher Rindertalg.	44	Hammeltalg "	45
Rindertalg (Nierenfett) .	45,5	Rindertalg (New-York) .	43,2
Gewöhnlicher Hammeltalg	46	" (Buenos-Ayres)	44,5
Hammeltalg (Nierenfett) .	48	Hammeltalg " "	4.5
Knochenfett	42,5	Florentiner Talg	4.4
Russischer Talg	43,5	Wiener Talg	44,5

Eisenstein und Rosauer wiesen darauf hin, daß sich mit der Erhöhung des Erstarrungspunktes der Talgfettsäuren auch eine Abnahme der Jodzahl bemerkbar macht; sie fanden folgende Werte:

	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Titer
Pariser Ausschnittalg .	4,60	197,0	42,62	44,55
Wiener "	9,00	197,4	42,00	43,30
Budapester "	6,24	197,6	37,48	45,20
Grazer Kerntalg	38,06	196,3	35,51	46,80
Triester "	8,10	190,6	32,74	47,05

Nachstehende Tabelle bringt die von de Schepper und Geitel und von Shukow<sup>1</sup>) angegebenen Erstarrungspunkte der Fettsäuren von Talg und Fetten, die zu seiner Verfälschung angewendet werden können:

, file , form the summer cap	The sate of the same			Erstarrungspunkt  ()	Autor	
Talg				40,0-46,0	de Schepper u.	Geitel
Oleomargarin .				38,044,0	"	27
Preßtalg				50,5	"	71
Rindertalg				44,5	77	27
,,				42,8	Shukow	
Stadttalg I aus	Petersburg			45,046,6	27	
" II "	"		. 1	39,343,2	37	
Hammeltalg aus	Orenburg			42,4	27	
" "	dem Süden			46,8	97	
"		•		46,1	de Schepper u.	Geitel

<sup>1)</sup> Shukow, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 8, 229 (1901).

	Erstarrungspunkt	Autor
Knochenfett	40,3	de Schepper u. Geitel
Benzinknochenfett	40,0—42,0	Shukow
" aus Pferdeknochen	38,2	77
Weißes Naturknochenfett	40,0—44,5	"
Stearin grease	44,0	de Schepper u. Geitel
Baumwollstearin	40,05	" "
Baumwollsamenöl	34,0	יי יי
Kokosnußöl	23,0	"
,,	22,6—22,7	Shukow

Die Verfälschungen im Rindertalg werden mittels der gewöhnlichen quantitativen Methoden nachgewiesen; Pflanzenfette können mittels der Phytosterinazetatprobe aufgefunden werden.

Kokosnußöl und Palmkernöl lassen sich sehr leicht durch die Erhöhung der Verseifungszahl nachweisen, da diese für Talg etwa 196, für Kokosnußöl aber 242,1—268,9 und für Palmkernöl 241,4—250,0 beträgt. Außerdem drückt die Gegenwart dieser Öle den Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt der Fettsäuren sowie die Jodzahl herab.

Zur Verfälschung des Talges verwendet man auch destilliertes Wollfettstearin. Dieses Stearin wird durch Destillieren des Wollfettes und Auspressen der festen Bestandteile dargestellt; es besteht nach Lewkowitsch im wesentlichen aus Stearinsäure, Isoölsäure und geringen Mengen von Cholesterin und Isocholesterin. Ein mit Wollfett verfälschter Talg läßt sich schon durch seinen, von der Anwesenheit flüchtiger Fettsäuren herrührenden, charakteristischen Geruch erkennen, besonders durch die sehr hohe Säurezahl und den bedeutenden Gehalt an Unverseifbarem. Zum Nachweis des Wollfettes wird der zu prüfende Talg verseift und mit Äther extrahiert; nach dem Verdunsten des Äthers wird der Rückstand mit Essigsäure und konzentrierter Schwefelsäure versetzt, wobei bei Anwesenheit von Wollstearin eine grüne Fluoreszenz, herrührend von Isocholesterin, eintritt.

### Hammeltalg

Suif de mouton. — Mutton tallow. — Sego di moutone.

Vorkommen. Im Rohfett der Hammel und Schafe, auch der Ziege. Darstellung. Der Talg wird durch Ausschmelzen und Extraktion gewonnen. Auch aus Schafhäuten wird Hammeltalg gewonnen, indem man diese der hydraulischen Pressung oder der Extraktion unterwirft.

Eigenschaften. Der Hammeltalg ist dem Rindertalg sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von diesem durch seine Härte und folglich durch einen höheren Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt. Er zeichnet sich auch durch die Eigenschaft aus, rascher ranzig zu werden als Rindertalg.

Zusammensetzung. Hammeltalg enthält etwa  $0.72-1.81^{\circ}/_{\circ}$  freier, auf Ölsäure berechneter Säuren, während ältere Talgproben einen Gehalt von  $6.1-9.3^{\circ}/_{\circ}$  aufweisen.

Aus dem Hammeltalg werden von Hansen folgende Glyzeride isoliert: Distearopalmitin, Dipalmitostearin, Dipalmitoolein und Stearopalmitoolein.

(Physikalische und chemische Konstanten des Hammeltalges siehe Seite 432.)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Hammeltalges

Erstarrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Jodzahl der flüchtigen Fett- säuren	Bre- chungs- exponent bei 60°C	Autor
41	49	210	34,8		1,4374	Thörner
39	46 - 47	-				רכ
45-46	-	_				Dalican
43,20		_				27
46,1						de Schepper u. Geitel
43,8-46,3		_	_			Ulzer
42,446,8		_				Shukow
***************************************	\$\begin{align*} 49\-50 \\ 53\-54 \end{align*}		1	<u> </u>		Bensemann
_	45-47					Beckurts u. Oelze
				92,7		Wallenstein u. Fink
49,8 (Titer)		-	31	_	<u> </u>	Eisenstein u. Rosauer

 ${\tt Moser^1}$ ) untersuchte das Fett von verschiedenen Körperteilen zweier Hammel und fand folgende Werte:

			Fott		Fetts	iuren
	Fett von	Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Schmelz- punkt °C	Er- starrungs- punkt ° C
Hammel I	Nieren	40,9	54,0	195,2	56,2	51,9
22	Netz und Darm	38,9	52,0	194,8	54,9	50,6
"	Fetthaut	34,9	48,6	194,4	50,7	46,2
Hammel II	Nieren	40,7	55,0	194,8	56,5	51,9
27	Netz und Darm	39,2	52,9	194,6	55,8	50,4
77	Fetthaut	34,1	49,5	194,2	51,1	43,7

<sup>1)</sup> Moser, Ber. d. landw.-chem. Vers.-Anst. Wien 1882 u. 1883.

Physikalische und chemische Konstanten des Hammeltalges

	Autor	Hager	Königs	Dietrich	Thörner	Rüdorf	Beckurts u. Oelze	Bensemann	Wimmel	Ulzer	Wilson	Wallenstein u. Fink	Eisenstein u. Rosauer	Hehner u. Mitchell	#	Archbutt	r.	Utz
0	Brechungs- exponent bei 60 ° C				1,4501			1	1			1				ļ	1	1,4550
	Brom- thermal- probe					_		1		1				8,1	9,7	7,55	6,8	1
	Hehner- zahl			1	1		1	95,54	1	1			93,91			1		1
	Jodzahl		1	34,8-37,7	32,7	1	36	1	1	38,2-39,8	35,2-46,2	38,6	30,96			1	41000	1
2	Verseifungs- zahl		1	-	192—195,2	1	1	1		196,5		-	1	1	1	1	1	l
n orogination for a	Schmelz- punkt		1	47—49	44—45	46,5-47,4	44-45,5	50-51	47-50,5				1	1	1	1	1	l
	Er- starrungs- punkt	1	1	1	40—41	32 - 36	1	1		*	1		1		1		-	1
	Spezifisches Gewicht 11 °C	0,937-0,940	098'0	0,937—0,961	0,858	1		-			1				1	1	1	-
	Spezii bei <sup>o</sup> C	15	100	15	100	1				-			1		1		-	

Hehner und Mitchell¹) untersuchten das Fett von verschiedenen Körperteilen eines 18 Monate alten schottischen Schafes; die Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Fett	t vo	n		Jodzahl	Schmelzpunkt der Fettsäuren °C	Stearinsäure %
Nieren .					48,16	45,6	26,2-27,7
Rücken					61,3	41,4	24,8
Kamm .					48,6	42,2	16,4
Herz .					58,2	33,8	Zirka 1
Lenden					50,6	40,8	

Folgende Tabelle bringt eine Zusammenstellung der Titer- und Jodzahlen einiger Talgproben:

			Jodzahl	Erstarrungs- punkt der Fettsäuren	Autor
Türkischer Ham	melt	alg	33,71	47,1	Pastrovich
Dalmatinischer	"		35,57	48,6	77
"	71		35,78	47,25	77
77	77		36,88	49,6	77
"	77		30,96	49,8	Eisenstein u. Rosauer

S. Gogitidse<sup>2</sup>) zeigte in seinen Versuchen, welchen Einfluß die Leinölfütterung auf die Jodzahl des Depotfettes beim Schafe während der Laktationsperiode haben kann. Er fand folgende Werte:

The state of the s	Schaf	I	Schaf II Jodzahl		
Fett aus dem	Jodzali	1			
Unterhautgewebe .	49,52		52,75 47,15		
Omentum	43,15 4	7,81	47,15	50,59	
Knochenmark	50,77		51,88		

Das Depotfett ist etwas gelber als normales Schaffett, besonders aus dem Omentum, das eine deutlich ausgesprochene blaßgelbe Farbe hat.

## Hühnerfett

Graisse de poule. — Chicken fat

Eigenschaften. Das Hühnersett ist bei hellzitronengelber Farbe von körniger, sehr weicher Konsistenz. Das frische Fett zeigte einen Gehalt an freien Fettsäuren von 0,6%.

<sup>1)</sup> Hehner und Mitchell, Analyst 1896, 327.
2) S. Gogitidse, Vom Übergange des Nahrungsmittelfettes in die Milch. Zeitschr. Biol. 45, 353 (1909).

Zaitschek¹) zeigte, welchen Einfluß das Futter auf das Fett des Haushuhns haben kann. Er stellte parallele Versuche mit Mais und Mais + Milch an und bestimmte die chemische Zusammensetzung der gebildeten Fette, wobei es sich herausstellte, daß das mit Mais + Milch produzierte Fett eine dem Butterfette ähnliche Zusammensetzung hatte, mit Ausnahme der flüchtigen Säuren, die nicht angesetzt wurden.

Physikalische und chemische Konstanten des Hühnersettes

Fett	Spezifisches Gewicht bei 15°C	Er- Starrungs- punkt	Schmelz- Punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Reichertzahl	Autor
von 4 Hühnern italienisch. Rasse	0,9241	21—27	33—40	193,5	66,2;65,3; 77,2;50,0	1	Amthor u. Zink

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Hühnerfettes

Fett	Spezifisches Gewicht bei 15°C	Er- S starrungs- punkt	Schmelz- Opunkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Azetylzahl	Autor
von 4 Hühnern italienisch. Rasse	0,9283	32-34	3840	200,8	64,6	45,2	Amthor u. Zink

## Truthahnfett

Graisse de dindon. — Turkey fat

Amthor und Zink untersuchten das Fett eines Hahnes von Meleagris Callopavo L. und fand darin die Säurezahl 4, was einem auf Ölsäure berechneten Säuregehalt von 2% entspricht. Das Truthahnfett stellt ein hellgelbes Öl dar, das beim Stehen einen weißen kristallinischen Niederschlag abscheidet.

Physikalische und chemische Konstanten des Truthahnfettes

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Zahl	Autor
0,9220	200,5	81,15	2,2	Amthor und Zink

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zaitschek, Beitrag zur Kenntnis der Bildung und Zusammensetzung des Hühnerfettes. Pflüg. Arch. 98, 614 (1903).

## Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Truthahnfettes

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Erstarrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Autor
0,9385	31—32	38—39	210,1	70,7	Amthor und Zink

### Wasserhuhnfett

Eigenschaften. Das vom Wasserhuhn, Fulica atra, gewonnene Fett stellt ein weiches, hellgelbes, fast geruchloses Fett dar, das nach längerem Stehen sich in einen weißen festen und einen gelben flüssigen Anteil scheidet.

## Physikalische und chemische Konstanten des Wasserhuhnfettes

Spezifisches Gewicht bei 60°C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Hehner- zahl		raktom nzeige	Autor
0,9163	192,6	87,12	0,35	95,2	${25 \choose 40}$	62,9 54,8	Schneider u. Blumenfeld

## Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Wasserhuhnfettes

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Erstarrungs- punkt	Schmelz- punkt ° C	Jodzahl		raktom nzeige	Autor
0,9151	30,5	33,5—34,5	84,8	${35 \choose 45}$	44,7 39,9	Schneider u. Blumenfeld

## Kranichfett

Graisse de grue. — Crane fat

Das Fett des Kranichs, Grus cinerea, ist weiß, geruchlos und salbenförmig. Der Gehalt des Fettes an freien Fettsäuren betrug 4,69% (auf Ölsäure bezogen).

## Physikalische und chemische Konstanten des Kranichfettes

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche Zahl		raktom nzeige	Autor
0,9222	191,2	71,25	95,7	0,13	${20}\choose{45}$	61,5 47,6	Schneider u. Blumenfeld

28\*

## Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Kranichfettes

Spezifisches Gewicht bei 15°C	Er- Starrungs- punkt	<ul><li>Schmelz-</li><li>Punkt</li></ul>	Säurezahl	Jodzahl	Azetylzahl		raktom nzeige	Autor
0,9005	29,3	31	201	73,5	1,35	${30}\atop{45}$	40,8 32,8	Schneider u. Blumenfeld

### Taubenfett

Graisse de pigeon. — Pigeon fat

Das Taubenfett ist ein hellgraugelbes, halbflüssiges Fett von der Jodzahl 82,1.

Physikalische Konstanten der Fettsäuren des Taubensettes

Erstarrungspunkt  C	Schmelzpunkt	Autor		
33—34	38—39	Amthor u. Zink		

### Starenfett

Graisse d'étourneau. — Starling fat

Das Starenfett ist halbflüssig von bräunlich-gelber Farbe.

## Physikalische und chemische Konstanten des Starensettes

Erstarrungspunkt  O C	Schmelzpunkt ° C	Verseifungszahl	Jodzahl	Autor	
15—18	30—35	209,2	83,7	Amthor u. Zink	

# Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Starenfettes

Erstarrungspunkt  C	Schmelzpunkt ° C	Jodzahl	Autor
30—31	38—39	79,4	Amthor und Zink

## Hausentenfett

Graisse de canard. — Domestic duck fat

Das Entenfett ist hellgelb, körnig und von weicher Konsistenz. Die Säurezahl eines etwa 10 Jahre alten Entenfettes beträgt nach Langbein 3,1.

## Physikalische und chemische Konstanten des Hausentenfettes

Fett	Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt	Jodzahl	Autor
Von einer Ente	22—24	36—39	58,5	Amthor und Zink

### Gänsefett

Graisse d'oie. - Goose fat. - Grasso d'oca

Eigenschaften. Das Fett der Hausgans Anser domesticus L. stellt ein halbdurchsichtiges, blaßgelbes Fett von körniger und ziemlich weicher Konsistenz dar.

Zusammensetzung. Es besteht nach Lebedew<sup>1</sup>), je nach dem Körperteil, aus 61,2—68,7 % Ölsäure und 21,2—32,8 % Palmitinsäure und Stearinsäure, in Form ihrer Triglyzeride und geringeren Meugen von Glyzeriden flüchtiger Fettsäuren. Der Gehalt an löslichen Fettsäuren schwankt nach Young von 0,7 bis 3,5 %, auf Olsäure berechnet.

Die Säurezahl des frischen Brustfettes beträgt nach Amthor und Zink 0,59, was 0,3% freier, auf Ölsäure berechneter Säure entspricht. Langbein fand in einem etwa 10 Jahre alten Gänsefett eine Säurezahl von 5,2 = 2,61% freier Säure (Ölsäure). Die Jodzahl des Gänsefettes ist je nach dem Körperteil, dem es entstammt, verschieden. Henriques und Hansen<sup>2</sup>) fanden folgende Werte:

Physikalische und chemische Konstanten des Gänsefettes

	zifisches	Er- starrungs- punkt	Schmelz-	ungs-	THI THI	ert- sche J	rzahl	zeige o C	2027232777777077
bei OC	wicht	H Starr	punkt  OC	Verseifungs zahl	Jodzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Hehnerzahl	Refrakto- meteranzeige bei 40°C	Autor
15	0,9227	18—22	25—26						Schädler
15	0,9274	18-20	32-34	193,1	67,6	1,96			Amthor u. Zink
15,5	0,9228	18,1 bis	27,5 bis				94,5	50 bis	Röszényi
4	bis 0,9300	18,4	31,7	bis 193	66,4	bis 0,3	bis 95,3	50,5	
37,8 37,8	0,909	_	<del></del>	184 bis 198	92,4 bis 95,7				Young
			33-34				95,88		Bensemann
		_	_	192,6					Valenta
			_		71,5				Erban u. Spitzer

<sup>1)</sup> Lebedew, Zeitschr. f. physiol. Chem. 6, 142 (1882).

<sup>2)</sup> Henriques und Hansen, Skand. Arch. f. Physiol. 1900.

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Gänsefettes

Spezi- fisches Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Azetyl- zahl	Autor
0,9257	31—32 —		202,4	65,3 —	27	Amthor und Zink Röszényi
		35,2—39 37—41				Bensemann

S. Weiser und A. Zaitschek<sup>1</sup>) mästeten Gänse mit Mais und Besenhirsekörnern, um den Einfluß verschiedener Fütterung auf die Zusammensetzung des Gänsefettes festzustellen. Die Versuche gaben folgende Resultate.

	No.i.vi	Besen-		Fett	Günsefett nach Benedikt		
	Maisöl nach Benedikt	hirse- körner- fett	I   II mit Mais gefüttert				III IV mit Besenhirse gefüttert
Jodzahl	  111,2—122,0	53,6	71,2	68,0	73,5	67,8	58,7-71,5
Hehnerzahl	94,7-95,7	79,6	95,8	94,4		94,7	92,4 - 95,9
Verseifungszahl .	188,1-190,4	249,1	198,1	194,5	, ,	196,9	184198
Reichert-Meißlsche				,	,	, ,	
Zahl	0,66	5,6	1,0	1,2	1,2	1,2	0,2 1,0
Refraktion bei 40°C	65,5	67-68	52,0	52,0		55,0	50 50,5
Schmelzpunkt des Fettes <sup>o</sup> C	Sirup bei 18			$25~\mathrm{bis}$		2022	
Erstarrungspunkt des Fettes °C .	10-20	1.0		36	34,5	36	35 40
Schmelzpunkt der Fettsäuren °C .	1820	35—36		32	31,0	32	3132
Erstarrungspunkt der Fettsäuren °C	1416	30		***********************		No. do a Printer	
Freie Fettsäuren als Ölsäure	0,75	13,3		***************************************		************	27.14
Jodzahl der festen Fettsäuren	113—125	68,4			-		and a
Verseifungszahl der festen Fettsäuren	198,4	194,9	-				Side by PMB
	•	, ,					

<sup>1)</sup> S. Weiser und A. Zaitschek, Beitrag zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung und Bildung des Gänsefettes, Pflüg. Arch. 98 (1903).

## Wildgansfett

Graisse d'oie sauvage. — Wild goose fat.

Eigenschaften. Amthor und Zink untersuchten das Fett einer Wildgans, die 2 Jahre in der Gefangenschaft gelebt hatte. Das Fett stellte ein zitronengelbes Öl dar, das nach kurzem Stehen einen kristallinischen weißen Niederschlag abschied. Die Säurezahl des frischen Fettes betrug 0,86.

Physikalische und chemische Konstanten des Wildgansfettes

	Spezi- fisches Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- zahl	Autor
——————————————————————————————————————				99,6		Amthor u.
Wildgans, 2 Jahrein Gefangenschaft gehalten	0,9158	18-20	196,0	67	0,59	) Zink

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Wildgansfettes

20 20	Spezi- fisches Gewicht bei 15°C	Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Azetyl- zabl	Autor
	Addressed 1	33—34	34—40				) , ,,
Wildgans, 2 Jahre in Gefangen-							Amthor   u. Zink
schaft gehalten	0,9251	32	36-38	196,4	65,1	41,6	,

## b) Milchfette

## Butter, Kuhbutter

Kuhbutterfett. — Beurre de vache. — Butterfat. — Burro di vacca

Vorkommen. Unter Butter versteht man das in der Milch der Kuh enthaltene und durch besondere Verfahren ausgeschiedene Fett. Milch ist die bekannte in besonderen Drüsen der weiblichen Säugetiere abgesonderte Flüssigkeit. Sie enthält alle dem Tierkörper notwendigen organischen und anorganischen Substanzen in genügender Menge, wie Fett, Eiweißstoffe, Milchzucker und Salze. Die Milch ist ferner ein Gemenge äußerst kleiner, in Wasser unlöslicher Fetttröpfchen, Milchkügelchen, mit einer wässerigen Flüssigkeit, Emulsion. Die Anzahl der Milchkügelchen soll nach Woll 1,06—5,75 Millionen in 1 cmm betragen, deren Diameter 0,0024—0,0046 mm und als Mittel für Tiere verschiedener Rassen 0,0037 mm. Die Milchkügelchen sind unter dem Mikro-

skope meist kugelrund, gelblich mit dunklem Rande bei durchfallendem und perlenartig glänzend bei auffallendem Lichte.

Die Milchkugeln enthalten fast sämtliches in der Milch vorhandene Fett. Ob die Milchkügelchen ausschließlich aus Fett bestehen oder daneben auch Eiweiß enthalten, ist eine streitige Frage. früher, gestützt auf Aschersons Beobachtung, der Ansicht, daß die Fettkügelchen der Milch von einer Eiweißhülle, einer sogen. Haptogenmembran, umschlossen seien, weil die Milch beim Schütteln nicht oder nur sehr langsam ihr Fett an den Äther abgibt, während dies nach Zusatz von Säuren oder Alkalien, die das Eiweiß lösen, leicht geschieht. Da aber beim Fällen der Milch durch Kohlensäure nach Zusatz von sehr wenig Essigsäure oder beim Koagulieren durch Labzusatz das Fett sich mit Äther extrahieren läßt, hat man diese Annahme fallen lassen. Gestützt auf die Beobachtungen von Quincke über das Verhalten der Fettkügelchen in einer Gummiemulsion hat sich die Annahme geltend gemacht, daß in der Milch jedes Fettkügelchen durch Molekularattraktion von einer Schicht Kaseinlösung umgeben sei, die das Zusammenfließen der Kügelchen verhindere. Da nun ein Zusatz von Alkalien, Säuren und Lab die Beschaffenheit des Kaseins in der Milch verändert oder die Ausfällung desselben bewirkt, so wird dadurch die Lösung des Fettes durch Äther ermöglicht.

Gegenüber dieser Anschauung hat Storch 1) gezeigt, daß die Milchkügelchen wahrscheinlich mit einer Membran von einer besonderen schleimigen Substanz umgeben sind. Diese Substanz ist sehr schwer löslich, enthält 14,2-14,79 % Stickstoff und gibt beim Sieden mit Salzsäure Zucker oder einen reduzierenden Stoff. Sie ist also weder Kasein noch Laktalbumin, ist wahrscheinlich mit der von Radenhausen und Danilewsky nachgewiesenen "Stromsubstanz" identisch. Daß diese Substanz wie eine Membran die Fettkügelchen umhüllt, konnte Storch durch Farbung derselben mit gewissen Farbstoffen wahrscheinlich machen. Einen weiteren Beweis für die Ausicht, daß die Milchkügelchen von einer Hülle umgeben sind, hat neuerdings Völtz geliefert. Annahme von Storch2), daß die Milchkügelchen eine besondere, von dem gelösten Eiweißstoff der Milch verschiedene Proteinsubstanz enthalten, ist von Abderhalden und Völtz3) bestätigt worden, indem sie bei der Hydrolyse des Milchkügelchenproteins Glykokoll nachweisen konnten, das dem Laktalbumin und Kasein fehlt.

Das spezifische Gewicht der Milch schwankt zwischen 1,028 bis 1,0345 bei 45  $^{\rm o}$  C. Der Gefrierpunkt ist 0,54--0,59  $^{\rm o}$  C und die molekulare Konzentration ist 0,298°. In der Ruhe sammeln sich die Milchkügelchen auf der Oberfläche und bilden den Rahm, Sahne, Schmant, unter dem sich eine bläuliche, durchscheinende Flüssigkeit befindet, die den Milchzucker, die Salze und das Kasein enthält.

<sup>1)</sup> Storch, Malys Jahresbericht 27.

Völtz, Pflügers Archiv 102, 878 (1904).
 Abderhalden und Völtz, Zeitschr. f. physiol. Chem. 59, 18 (1909).

Die Zusammensetzung der Milch, besonders der Fettgehalt, ist bedeutenden Schwankungen unterworfen. Einen bedeutenden Einfluß üben dabei das Alter der Tiere, deren Geschlechtsleben, die Rasse, das Futter, der Gesundheitszustand, die Körperbewegung, sowie die Temperatur und die Witterungsverhältnisse. In folgender Zusammenstellung sind die Durchschnittswerte für Kuhmilch gegeben:

	Mittel	Maximum	Minimum
Wasser	87,75	89,50	87,50
Fett	3,40	4,30	2,70
Stickstoffsubstanz	3,50	4,0	3,00
Milchzucker	4,60	5,5	3,60
Salze	0,75	0,9	0,60

Nachstehende Tabelle zeigt die Unterschiede in der Zusammensetzung der Kuhmilch verschiedener Rassen (etwa 500 Analysen, J. König).

		Wasser	Protein	Fett	Milchzucker	Asche
		%	°/ <sub>0</sub>	%	%	0/0
a)	Niederungsvieh				-2 123	
	Angler und Jütländer	88,15		3,14		
	Breitenburger, Holsteiner .	88,08	3,40	3,17	4,58	0,77
	Holländer, Oldenburger .	88,00	3,02	3,18	5,19	0,61
	Ostfriesen	87,99	3,10	3,36	4,83	0,76
	Mittel- u. Norddeutsches .	87,71	3,12	4,51	4,89	0,77
	Normänner	86,42	3,83	4,17	4,87	0,71
	Auvergner	87,07	5,01	3,43	3,67	0,82
	Durham u. Shorthorn	87,06	3,26	3,59	5,40	0,70
	Ayshire	86,96	3,41	3,57	5,42	0,64
	Mittel	87,49	3,47	3,46	4,86	0,72
b)	Höhenvielı					
	Jersey, Alderney	85,76	3,42	4,43	5,65	0,74
	Guernsey	85,39	3,96	5,11	4,42	1,12
	Allgäuer	87,48	3,26	3,61	4,98	0,67
	Mürztaler	87,04	3,24	4,16	4,83	0,73
	Zillertaler	87,45	3,07	3,71	5,09	0,70
	Vorarlberg	87,38	2,91	3,54	5,40	0,77
	Simmentaler	87,33	3,15	3,83	4,98	0,71
	Voigtländer, Miesbacher .	86,79	3,40	4,16	4,97	0,68
	Mittel	86,83	3,30	4,07	5,04	0,76

Die Zusammensetzung der Milch und der daraus gewonnenen Produkte und Nebenprodukte ist in folgender Tabelle angegeben:

	Wasser <sup>0</sup> / <sub>6</sub>	Fett %	Käsestoff	Eiweiß	Milch- zucker	Aschen- bestand- toile
Ganze Milch	87,60	3,98	3,02	0,40	4,30	0,70
Rahm	77,30	15,45	3,20	0,20	3,15	0,70
Magermilch	90,34	1,00	2,87	0,45	4,63	0,71
Butter	14,89	82,02	1,97	0,28	$0,\!28$	0,56
Buttermilch	91,00	0,80	3,50	0,20	3,80	0,70
Käse	50,30	6,43	24,22	3,53	5,01	1,51
Molken	94,00	0,35	0,40	0,40	4,55	0,60

Die Verteilung der einzelnen Milchbestandteile auf die Milchprodukte ist in der folgenden Tabelle angegeben:

	 		100 Teile gehen über in							
		Wasser	Fett	Küsestoff	Eiweiß	Milch- zucker %	Aschen- bestand- teile			
Butter		2	73	6	4.	1	5			
Buttermilch		17	7	20	8	1.4	17			
Käse		5	1.4	64	70	10	17			
Molken		76	6	10	18	75	61			

Der Fettgehalt der Milch ist nach Ackermann zu Beginn des Melkens am kleinsten und steigt bis gegen Ende. Richmond fand in der Abendmilch einen höheren Fettgehalt als in der Morgenmilch — 3,53 % resp. 3,91 % Fett. Ferner weist die Milch im Winter einen höheren Fettgehalt als im Sommer, was auch Sherman an 600 Kühen beweisen konnte; er erhielt folgende Durchschnittswerte:

Januar			5,57 %	Fett	Juli		5,24 %	Fett
Februar			5,52 "	27	August .		5,26 "	ינ
März .			5,46 "	"	September		5,33 "	"
April .	•		5,42 "	77	Oktober .		5,36 "	71
Mai .	•		5,40 "	11	November		5,38 "	11
Juni .	•		5,33 "	27	Dezember		5,52 "	"

## Lecithingehalt der Kuh- und Frauenmilch1)

		Lecithin %	Autor	
Kuhmilch		0,090,113	Stoklasa <sup>2</sup> )	
**		0,0490,058	Burow 3)	
"	Lecithin + Kephalin	0,072-0,086	Woods 4)	
79		0,03640,1163	Nerking u. Haensel <sup>5</sup>	
"	Mischmilch	0,05158		
17	Mischmilch	0,1173	Glikin	
"	sterilis. Mischmilch.	0,0608		
Frauenmi	lch	0,170-0,186	Stoklasa	
77	Lecithin + Kephalin	0,078	Woods	
"		0,057-0,060	Burow	
"		0,024-0,0799	Nerking	
77	Mischmilch von			
	8 Ammen	0,13294	Glikin	

#### Mittelwerte:

1121002110101											
Kuhmileh:						Frauenmilch:					
Burow .					0,0535 %	Nerking .				$0,0499^{0}/_{0}$	
Nerking					0,0629 "	Burow				0,0590 "	
Glikin .					0,0765 "	Woods				0,0780 "	
Woods .					0,0797 "	Glikin				0,1329 "	
Stoklasa					0,1015 "	Stoklasa .				0,1780 "	

Die Stoklasaschen Werte sind nicht absolut einwandfrei, da der von ihm angewandten Methode ein Fehler anhaftete, nämlich der, daß er den Extrakt nach dem Verdunsten des Alkohols nicht in Äther löste, wodurch selbstverständlich auch anorganische Phosphorverbindungen mitbestimmt werden. Dies fand auch Burow bei seinen Untersuchungen.

Schloßmanns<sup>6</sup>) Ansicht, daß in der Milch kein Lecithin vorhanden ist, daß das in der Milch als Lecithin vorgefundene Produkt nichts anderes darstellen kann, als ein in die Ätherlösung übergegangenes phosphorhaltiges Zersetzungsprodukt des Kaseins, ist nicht stichhaltig, wenn wir die Frage auch von seinem Standpunkte aus beurteilen.

<sup>1)</sup> W. Glikin, Zur biologischen Bedeutung des Lecithins III. Über den Lecithinund Eisengehalt der Kuh- und Frauenmilch. Biochem. Zeitschr. 21, 351 (1909).

<sup>2)</sup> Štoklasa, Zeitschr. f. physiol. Chem. 23, 343 (1897).

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>) Burow, Ibidem 30, 495 (1300).

Woods, Journ. of Biolog. Chem. 1, 203 (1905).
Nerking und Haensel, Biochem. Zeitschr. 13, 348 (1908).

<sup>6)</sup> Schloßmann, Zeitschr. f. physiol. Chem. 47, 827.

Wenn wir mit Schloßmann annehmen wollten, daß das Leeithin ein Zersetzungsprodukt des Kaseins ist, wie könnten wir dann die Tatsache erklären, daß man beim Entrahmen der Milch fast die ganze Leeithinmenge in dem Rahm findet und daß die Magermilch kein Leeithin mehr enthält? Beim Extrahieren der Milch mit Äther habe ich fast die ganze Menge Leeithin isoliert. Nach Schloßmann müßte hier ein Zersetzungsprozeß vor sich gehen, was bei einer so niedrigen Temperatur (etwa 35°C) und einem so indifferenten Mittel, wie Äther, undenkbar erscheint.

Darstellung. Die Butter wird in der Weise erhalten, daß man den von der Milch abgesonderten Rahm heftigen, mechanischen Bewegungen aussetzt und hierdurch die Emulsion zerstört; die mikroskopisch kleinen Fettkügelchen vereinigen sich und scheiden sich in Form von Klümpchen ab. Bei Verwendung von süßem Rahm erhält man Süßrahmbutter, bei Verwendung von saurem Rahm die Sauerrahmbutter. Unter süßem Rahm resp. süßer Sahne versteht man die vor dem Eintreten der Milchsäuregärung, die aus einem Teile des Milchzuckers unter Mitwirkung des Kaseins als Ferment vor sich geht, abgeschiedene Fettschicht; saurer Rahm resp. saure Sahne ist die nach dem Eintreten der Milchsäuregärung abgeschiedene Fettschicht. Das Abscheiden der Sahne geschieht innerhalb 12—24 Stunden. Um diesen Prozeß zu beschleunigen, wird die Milch durch Zentrifugalkraft entrahmt.

Die Bereitung der Butter aus dem süßen oder sauren Rahm geschieht in der verschiedensten Weise; aber alle Verfahren laufen darauf hinaus, daß die Fettkügelchen bei einer geeigneten Temperatur durch Schütteln, Stoßen, Schlagen zu immer größer werdenden maulbeerförmigen Klumpen vereinigt werden, wodurch sich die gelbe Butter bildet. Ist die Milch zu kalt, so erhält man keine Butter, weshalb man warmes Wasser zuzusetzen pflegt. Die Temperatur, bei der man gute Butter erhält, liegt zwischen 20° und 22° C. Ist die Milch zu warm, so wird die Fettsubstanz geschmolzen und es bilden sich kleine Körner, die sieh nicht zu Klumpen vereinigen, sondern zu Tropfen unter Bildung einer Emulsion, und man erhält eine weiße undurchsichtige, weiche Masse, die in der Kälte härter, aber weder gelb, noch durchscheinend wird. Die fertigen Butterklumpen werden mit frischem, öfter erneuertem Wasser gewaschen, bis dieses hell und klar abläuft, oder sie werden mit den Händen oder in besonderen sogenannten Knetmaschinen geknetet.

Die Anwesenheit von Kasein, Milchzucker und Wasser bewirkt, daß die Butter leicht verdirbt und ranzig wird. Um die Zersetzung zu hemmen, wird die Butter entweder gesalzen, indem sie in ausgewaschenem Zustande mit Salz zusammengeknetet wird; auf 1 kg Butter 30—40 g Kochsalz, oder geschmolzen, bis die anfänglich trübe Flüssigkeit vollständig klar geworden ist, wodurch Wasser und Kasein entfernt werden. Durch das Kneten der Butter wird ungefähr das gleiche Gewicht Flüssigkeit daraus entfernt, wieviel Salz zugesetzt worden war, so

وأران والمحافظ والمراجع والمأدوا والمراجع والمراجع

daß eine Gewichtsvermehrung durch das Salzen, wie oft angenommen wird, nicht stattfindet. In England wird anstatt des Kochsalzes ein Gemisch von 4 Teilen Kochsalz, 1 Teil Salpeter und 1 Teil Zucker genommen, die dänische Dauerbutter wird mit Salpeterwasser vermischt.

Eigenschaften. Die Kuhbutter bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine feste Fettmasse, deren Farbe zwischen weißlich und gelb wechselt: bei Trockenfütterung pflegt die Butter weiß zu sein, "Strobbutter" genannt, dagegen bei Grünfütterung mehr oder weniger gelb, "Maibutter" genannt. Der Geschmack ist süßlich angenehm. Man unterscheidet im Handel folgende Buttersorten:

- 1. Streichbutter, die 10-20 % Milch und wechselnde Mengen Kochsalz enthält.
- 2. Kochbutter, eine geringe Sorte Streichbutter, deren Güte durch längeres Lagern gelitten hat.
- 3. Faktoreibutter, darunter versteht man eine durch Mischung verschiedener Sorten hergestellte Butter, die speziell zu Exportzwecken dient, und deren Haltbarkeit oft durch Borax oder Alaun erhöht wird.
- 4. Butterschmalz, Schmalzbutter, eine durch Ausschmelzen der Butter bei niedriger Temperatur von Wasser und Eiweißstoffen befreite Butter, deren Haltbarkeit dadurch erhöht wird.
- 5. Prozeß- oder Renovated-Butter, ein aus alter ranziger Butter, deren Ranzidität durch Behandeln mit Natriumbikarbonat und Auswaschen mit Wasser entfernt wird, gewonnenes Produkt.

(Physikal. u. chem. Konstanten des Butterfettes s. Seite 446 u. 447.)

Physikalische und chemische Konstanten der Butterfettsäuren

Spezifisches Gewicht bei $37,75^{\circ}$ C (Wasser bei $15,5^{\circ}$ C = 1)	Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt	Neutrali- sations- zahl	Jod- zahl	Bromthermal- probe	Brechungs- exponent bei ° C	Autor
0,9075 bis 0,9085							Leonard
0,90919 bis 0,91357				_			Bell
	35,8	38		-			Hübl
	37,5 bis 38,0				ARLINA III	_	Paris Municip. Labor.
	_	41,0 bis 45,0	_		-		Bensemann
PRINCEPPAL	33—35	38—40	210 bis 220	2831		1,437 bis 1,439	Thörner
-	_		n <b>–</b> II	-	6,2	_	Hehner u. Mitchell

Physikalische und chemische

Spezif	isches Gewicht	Schmelz- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl		
bei ° C	l	o C					
15 15	0,936—0,940 0,9275						
15	0,926						
37,8 (7) 100	$0,911-0,913 \ 0,9094-0,9140$	29,5—34,7		_	86,4—89,8		
$\frac{100}{15,5}$	0,8670,870		221,5—233,4		-		
$\frac{100}{100}$	0,9099—0,9132	_					
$\frac{100}{15,5}$	0,9041			_	_		
$\frac{100}{100}$	0,9010,904			_			
$\frac{100}{100}$	0,9105-0,9138						
		3131,5			86,5—87,5		
		29,4—33,3					
-		28-33	225—230	28-32			
			227				
	- P. II		221,5—233,4	_			
	_	_	$\begin{vmatrix} 221-233 \\ 219,7-232,6 \end{vmatrix}$				
			213,1 202,0	26-35,1			
				25,7-37,9			
	_	_	220-245				
		_		25,7-37,9			
	_	_		33,32			
	_	_	_	33			
			221,5-233,4		_		
				19,5			
$\frac{100}{100}$	0,8665	31,0-31,5	227,7	_	88,6—89,2		
	_	_	_		90		
-		-	-	_	88,08		
	_	_	_				
	_	_	<del>-</del> .		_		
				_			
_							
	_		_		_		
	_	_ _ _	_	_	_		
-	_	I —		-	-		

Konstanten des Butterfettes

Reichert- Meißlsche Zahl	Brom- thermal- probe	bei	Brechungs- exponent		Anzeige im Butter- efraktometer	Autor
						Hager Winter-Blyth Casamajor
		-		-	_	Bell
		_		_		Allen
	_	_		-	_	"
<del></del>	_		_	-		77
	_			-		Wolkenhaar
· <del></del>	_	-		_		Muter
	6,6—7,0	60 	1,445—1,448 ———————————————————————————————————		39,4-42,0 	Hehner Cameron Thörner Köttstofer Valenta Seyda und Woy Thorpe Hübl Wollny Fischer Woll  "Beckurts und Seiler Moore "
24,0-32,8			<del></del>			Strohmer
25,4—31,5 27,23—31,79 26—31 26,1—32,78 — — — —	9,5		      1,4538–1,4536	35 40 40	41,6-44,4 	Fleischmann u. Vieth West Knights Mansfeld Prager und Stern Sendtner Seiler und Heuß Bromwell u. Meyer Besana Delaite Utz Skalweit

## Zusammensetzung der Butter

Die Zusammensetzung der frischen normalen Kuhbutter ist im Durchschnitt von 351 Analysen (nach König) folgende:

Fett	83,70 º/o	Salze.		1,59°/o
Kasein	$0,76^{0}/_{0}$	$\mathbf{W}$ asser		13,45 º/o
Milchzucker	0.500/0			

Vieth findet in einer Reihe von Butterproben verschiedener Provenienz folgende Mittelzahlen in Prozenten:

Butter	Wasser	Fett	Kasein	Salz
Englische	11,54	86,85	0,59	1,02
Französische	13,76	84,77	1,38	0,09
Französische, gesalzen .	12,05	84,34	1,60	2,01
Kieler	12,24	85,24	1,17	1,35
Dänische	13,42	83,41	1,30	1,87
Schwedische	13,75	83,89	1,33	2,03

Die mittlere chemische Zusammensetzung fertiger Butter wird nach Fleischmann durch die folgenden Werte gekennzeichnet:

	Aus süßem Rahme, nicht gesalzen %	Aus gesäuer- tem Rahme, gesalzen %	Milchbutter, gesalzen %	
Wasser	15,00	12,00	12,50	
Fett	83,50	84,75	83,50	
Proteinstoffe	0,60	0,50	0,80	
Sonstige organische Stoffe	0,77	0,55	1,00	
Asche	0,13	2,20	2,20	

Die prozentische Zusammensetzung der Butter ist eine sehr schwankende, wobei der Fettgehalt je nach der Bereitungsweise zwischen 70—95% variiert, der Wassergehalt zwischen 8—18%, wenn aber das Buttern bei hoher Temperatur bewerkstelligt wird, so steigt der Wassergehalt auch bis zu 35%.

Butterfett besteht fast ausschließlich aus Triglyzeriden von Fettsäuren. Daß dieses Fett als ein Gemenge von Glyzeriden zu betrachten ist, hat zuerst Chevreul gezeigt, indem er die Glyzeride dreier flüchtiger Fettsäuren, der Buttersäure, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, der Kapronsäure, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, und der Kaprinsäure, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, ferner das Glyzerid der Ölsäure, C<sub>18</sub>H<sub>84</sub>O<sub>2</sub>, und einem Rest nachgewiesen, in dem er die Gegenwart von Glyzeriden

der Stearinsäure und einer von ihm als Margarinsäure genannten Fettsäure angenommen hatte. Diese Ergebnisse wurden später von Lerch 1) bestätigt, der in der Butter noch ein Glyzerid einer flüchtigen Säure, von ihm Kaprylsäure, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, genannt, gefunden hat. Die Untersuchungen von Heintz<sup>2</sup>) haben ergeben, daß die Margarinsäure keine besondere Fettsäure ist, sondern ein Gemenge von Palmitinsäure,  $C_{16}H_{32}O_2$  und Stearinsäure,  $C_{18}H_{86}O_2$  darstellt, und daß im Milchfett noch zwei Glyzeride vorkommen, die der Myristinsäure, C14 H28 O2 und einer neuen Fettsäure, von ihm "Butinsäure" genannt. Auch die Gegenwart der Laurinsäure, C12 H24 O2 im Milchfett nahm Heintz an. Auf die Identität der Heintzschen Butinsäure wies Wein3) hin, der im Milchfett auch Ameisensäure und Essigsäure gefunden hat.

Bondzynski und Rufi<sup>4</sup>) wollen im Butterfett die Existenz von Oxyfettsäuren nachgewiesen haben. Diesen Befund stellt Lewkowitsch in Abrede, indem er zeigt, daß Butter keine Oxyfettsäuren enthält und daß die Azetylzahlen durch das Vorkommen geringer Mengen von Monoglyzeriden und Diglyzeriden bedingt werden.

Nach Asboth<sup>5</sup>) enthält die Butter 32,32-37,4% Ölsäure. Farnsteiner konnte Linolensäure in der Butter von Kühen nachweisen, die mit Baumwollsamenkuchen gefüttert werden. Zu einem auffallenden Resultate gelangten Partheil und Ferié bei der Isolierung der Butterfettsäuren nach der Lithiummethode, indem sie höher ungesättigte Fettsäuren als Ölsäure in beträchtlicherer Menge fanden. Zwei Butterproben mit den Jodzahlen 35,24 und 36,43 und Reichert-Meißlschen Zahlen 33,1 und 28,6 gaben:

Stearinsäure	6,82	resp.	10,49 %
Palmitinsäure	18,24	22	$14,45^{0}/_{0}$
Myristinsäure	11,08	"	11,88 %/0
Laurinsäure	16,40	"	14,88°/0
Ungesättigte Fettsäuren	30,67	27	$33,14^{\circ}/_{0}$
Davon höher ungesättigte	5,70	"	$4,15^{0}/_{\rm o}$

Da diese Resultate nach einer nicht absolut einwandfreien Methode erhalten wurden, bedürfen sie noch der Bestätigung.

Von flüchtigen Fettsäuren fand Duclaux<sup>6</sup>) in acht verschiedenen Butterproben 2,08—2,26% Kapronsäure und 3,38—3,60% Buttersäure. Aus einer Reihe von Butteranalysen erhält Violette folgende Zusammensetzung für die Fettsäuren (Tabelle s. Seite 450).

<sup>1)</sup> Lerch, Lieb. Ann. 49, 212 (1844).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Heintz, Lieb. Ann. 88, 300 (1853); Zeitschr. f. anal. Chem. 17, 160 (1878).

<sup>3</sup>) Wein, Dissertation 1876, Erlangen.

<sup>4</sup>) Bondzynski und Rufi, Zeitschr. f. anal. Chem. 30, 1 (1891).

<sup>5)</sup> Asboth, Chem. Ztg. 1896, 91.

<sup>6)</sup> Duclaux, Compt. rend. 102, 1022 (1886).

	Gute	Butter	sorten	Geringwertige Buttersorten					
Fettsäuren	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
	%	%	%	%	%	%	%	%	
Buttersäure	6,07	5,33	5,50	5,05	4,62	4,80	4,76	4,37	
Kapronsäure	3,66	3,23	3,34	3,06	2,80	2,92	2,89	2,65	
Feste flüchtige Säuren	2,85	3,00	2,80	3,00	2,90	2,40	3,00	2,95	
Nichtflüchtige Säuren	82,28	82,63	82,87	83,20	84,32	84,31	83,83	84,62	
Summe	94,76	94,19	94,41	94,31	94,64	94,43	94,48	94,59	

Ermittelt man die mittleren Molekulargewichte der festen flüchtigen und der nichtflüchtigen Fettsäuren, so erhält man die Zahlen, die zur Berechnung der prozentischen Zusammensetzung von Butterfetten erforderlich sind.

	Gute	Butters	orten	Geringwertige Buttersorten						
Glyzeride	I	II	III	IV	V	VI	VII	AIII		
	%	%	%	%	%	%	°/ <sub>0</sub>	%		
Butyrin	6,94	6,09	6,28	5,76	5,28	5,49	5,45	5,00		
Kaproin	4,06	3,58	3,70	3,39	3,09	3,23	3,10	2,94		
Glyzeride fester										
flüchtiger Säuren	3,06	3,22	2,96	3,19	3,06	2,53	3,16	3,15		
Glyzeride nicht-										
flüchtiger Säuren	85,98	86,62	86,60	86,93	88,10	88,10	87,60	88,42		
Differenz	0,04	0,49	0,46	0,76	0,47	0,65	0,69	0,49		
Summe	100	100	100	100	100	100	100	100		

Die Analysen von Henriques haben in Butter von normaler Reichert-Meißlscher Zahl 5—6% und in Butter von nicht normaler Reichert-Meißlscher Zahl 4,5% flüchtiger und löslicher Fettsäuren mit einem mittleren Molekulargewicht von 93,3—99,8. Farnsteiner fand 5,4—5,5% flüchtige Fettsäuren mit dem mittleren Molekulargewicht von 97,6—100,5.

Auch das Vorkommen von gemischten Glyzeriden im Butterfett wird wahrscheinlich gemacht. Die Butter soll ein gemischtes Glyzerid von der Formel

$$C_{3}\,H_{5} < \begin{matrix} OC_{4}\,H_{7}\,O \\ OC_{16}\,H_{31}\,O \\ OC_{18}\,H_{33}\,O \end{matrix}$$

und ein kristallinisches Glyzerid von der Formel

$$C_{8}H_{5} \stackrel{OC_{4}H_{7}O}{\underset{OC_{18}H_{35}O}{\bigcirc}} \text{enthalten.}$$

Außer Triglyzeriden enthält Butterfett Cholesterin (Phytosterin), einige natürliche Farbstoffe (Laktochrome) und Lecithin. Die Gesamtmenge des Unverseifbaren beträgt etwa 0,5 %. So fand Bömer 0,3116 bis 0,4066 %, im Mittel 0,3512 % Rohcholesterin, Kirsten und Klein in 19 Proben 0,35—0,51 %, im Mittel 0,43 % und Huwart 0,33—0,44 %. Lecithin soll nach den Angaben mehrerer Autoren in dem Butterfett in Höhe von 2 % vorhanden sein.

Auffallend erscheint der Befund von Jaeckle, nach dem das Butterfett gar kein Lecithin enthalten soll, sondern das in der Milch in größeren (?) Mengen vorhandene Lecithin an Eiweißstoffe gebunden ist und beim Ranzigwerden aus diesen Verbindungen abgespalten wird und in das Butterfett übergeht. Schloßmanns Ansicht geht dahin, daß in der Milch kein Lecithin vorhanden ist, daß das in der Milch als Lecithin vorgefundene Produkt nichts anderes darstellen kann als ein in die Ätherlösung übergegangenes phosphorhaltiges Zersetzungsprodukt des Kaseins.

Die Ansicht beider Autoren ist nicht stichhaltig, wie aus der durch Glikin¹) festgestellten Tatsache mit Klarheit hervorgeht. Beim Entrahmen der frischen Milch geht fast die ganze Lecithinmenge in den Rahm über, und man findet in der Magermilch kein Lecithin mehr. Es kann somit von einem Ranziditätsprozeß und einem schleierhaften Übergang des aus den komplexen Verbindungen abgespaltenen Lecithins in das Butterfett beim Buttern (Jaeckle), sowie einem infolge der Ätherreaktion stattfindenden Zersetzungsprozeß (Schloßmann) nicht die geringste Rede sein.

Die nähere Zusammensetzung des Milchfettes ist bei den einzelnen Tieren verschieden und zeigt auch bei einem und demselben Tiere im Laufe der Laktation Schwankungen, die recht bedeutend sein können und durch Fütterung, Haltung, Stand der Laktation, Witterungseinflüsse, Brünstigkeit, Alter, individuelle Beanlagung, Rasse und andere Umstände verursacht werden. Über die Wirkung dieser Ursachen ist noch wenig bekannt.

## Untersuchung der Butter

Die Untersuchung der Butter umfaßt einerseits die Bestimmung des Wassergehaltes, des Gehaltes an Nichtfetten, Farbstoffen und Konservierungsmitteln, andererseits die chemische und physikalische Untersuchung der Butter selbst.

## 1. Bestimmung des Wassergehaltes

Nach den für das Deutsche Reich geltenden Vorschriften verfährt man folgenderweise: 5 g Butter, die von möglichst vielen Stellen des Stückes zu entnehmen sind, werden in einer mit gepulvertem ausgeglühten Bimstein oder Seesand beschickten Nickelschale abgewogen und

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) W. Glikiin, Zur biologischen Bedeutung des Lecithins III. Über den Lecithinund Eisengehalt in der Kuh- und Frauenmilch. Biochem. Zeitschr. 21, 348 (1909).

in einen Soxhletschen Trockenschrank mit Glyzerinfüllung oder einen Vakuumtrockenapparat gestellt. Nach einer halben Stunde wird die Gewichtsabnahme festgestellt und die Gewichtskontrollen erfolgen nach ie 10 Minuten bis zur annähernden Gewichtskonstanz; ein völlig konstantes Gewicht ist nicht zu erreichen; bei stets gleich lange dauerndem Trocknen lassen sich gute Resultate erhalten. Nach den Vereinbarungen bayrischer Chemiker trocknet man unter öfterem Umrühren 6 Stunden bei 100° C.

Bei der approximativen Wasserbestimmung verfährt Wiebel¹) nach der modifizierten Birnbaumschen Methode, indem er 10 g Butter mit 30 ccm mit Wasser gesättigtem Äther in einer Bürette durchschüttelt, die abgeschiedene Wassermenge abzieht und mit 5 ccm einer mit etwas Essigsäure versetzten Kochsalzlösung durchschüttelt; die über 5 ccm betragende Wassermenge gibt den Wassergehalt der Butter an. Die Gerbersche Methode zur annähernden Bestimmung des Wassers gibt nach den Untersuchungen von Hesse Differenzen bis 2,3 %. Die Methode von Patrick, den Wassergehalt aus dem Gewichtsverlust zu bestimmen, den die Butter beim Erhitzen in einem Reagenzrohre über freier Flamme erfährt, bis keine Dämpfe mehr entweichen, kann keinen Anspruch auf Genauigkeit machen.

Die Methode von Bruce Warren<sup>2</sup>) besteht darin, daß man den Wassergehalt aus der Differenz bestimmt, die man durch Subtraktion der Summe des Fettes und des in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Rückstandes von 100 erhält.

Als Grenzen für den Wassergehalt regelrecht bearbeiteter Butter können 10 und 15% höchstens 18% gelten; weniger als 10% sind selten und nur in älterer der Luft ausgesetzt gewesener Butter vorhanden. Reinsch fand als Grund für den sandigen Geschmack einer Butter, daß sie nur 6,46% Wasser enthielt, das nicht genügte, das vorhandene Salz in Lösung zu halten. Die bei erhöhter Temperatur dargestellten Buttersorten enthalten gewöhnlich 25% Wasser, das bei der Trockenbestimmung nicht so schnell entfernt werden kann.

Martiny fand folgende Wasserwerte für Butter:

		Wasser %	Zahl der Proben
Deutschland, frische Butter		13,96	523
" Salzbutter .		13,01	1107
England		11,18	334
Frankreich	.	13,40	225
Dänemark	.	13,99	9847
Schweden		13,66	4423
Finnland		11,18	438

<sup>1)</sup> Wiebel, Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 220.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Bruce Warren, Chem. News 56, 222 (1887).

## 2. Bestimmung des Fettgehaltes

Der Fettgehalt der Butter wird indirekt bestimmt, indem man die für Wasser, Kasein, Milchzucker und Mineralbestandteile gefundenen Werte von 100 abzieht, oder direkt durch die Extraktionsmethode. Zu diesem Zwecke werden 5 g Butter in einer Porzellanschale geschmolzen mit 20 g Gips oder Seesand gemischt und 6 Stunden bei 100°C getrocknet; hierauf bringt man das erkaltete trockene Pulver in einen Soxhletschen Extraktionsapparat und extrahiert mit Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Petroläther bis zur Erschöpfung. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird das erhaltene Fett in absolutem Äther oder Petroläther gelöst, filtriert und nach dem Verjagen des Äthers bei 100°C getrocknet und gewogen.

Außer diesen zwei Methoden wird noch vielfach das Gottlieb-Rösesche Verfahren mit seinen Modifikationen angewandt.

Hesse¹) verfährt in der Weise, daß 2 g Butter in einem ungefähr 3 cm langen, halbzylindrischen, durch Aufspalten einer dünnwandigen Glasröhre erhaltenen Wägeschiffchen in den Gottliebschen Schüttelzylinder geschoben werden. Durch Zufügen von 8 ccm heißen Wassers oder durch Einstellen des Zylinders in warmes Wasser wird die Butter zum Schmelzen gebracht, hierauf wird 1 ccm Ammoniak und 10 ccm Alkohol hinzugefügt, gut durchgeschüttelt, bis sich die Eiweißstoffe gelöst haben. Nach dem Erkalten wird die Mischung mit 25 ccm Äther, darauf mit 25 ccm Petroläther gut durchgeschüttelt, die klare Fettlösung abgehebert, die Mischung mit 25 ccm Äther und Petroläther wiederum gut durchgeschüttelt und die ätherische Lösung zu der abgeheberten Fettlösung hinzugefügt; das Lösungsmittel wird verdunstet und das so erhaltene Fett nach dem Trocknen gewogen.

Nach Burr werden etwa 3 g geschmolzene Butter mit heißem Wasser durch einen kurzhalsigen Trichter in einen Röseschen Zylinder gespült, dann 1 ccm Ammoniak hinzugesetzt, Spatel und Trichter mit 10 ccm Alkohol nachgespült, mit 25 ccm Äther gut durchgeschüttelt und weiter verfahren wie oben angegeben. Wendet man zuviel Wasser an, so bildet sich eine Emulsion, die die Bestimmung stört. Man läßt 4 Stunden stehen, hebt hierauf die Fettlösung ab, spült das Heberohr mit 25 ccm Äther in den Zylinder ab, fügt 25 ccm Petroläther hinzu und hebt nach 4 Stunden eine genau abgelesene Menge in einen zweiten Kolben ab. Die Summe des aus der ersten und zweiten Lösung erhaltenen Fettes (bei der zweiten wird der nicht abgeheberte Teil der Ätherfettschicht berücksichtigt) ergibt die Menge des Butterfettes.

Lohnstein empfiehlt, sein Galaktolipometer auch für Butter anzuwenden. Seine Methode besteht darin, daß man 0,5 g Butter mit 10 ccm Wasser und 1,2 ccm einer 15 prozentigen Kalilauge im Reagenzglas schüttelt, darauf 10 ccm Äther hinzufügt, mehreremal umschwenkt und

<sup>1)</sup> Hesse, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 8, 673 (1904).

in das unten geschlossene Lipometer gießt, wobei man das Reagenzglas mit 1—2 ccm Äther nachspült. Nun läßt man nach der Trennung der Schichten die wässerige abfließen, wäscht die Ätherschicht zweimal mit Wasser nach und hält den Apparat 2 Stunden auf dem Wasserbade bei etwa 40—50°C. Hierauf wird die Fettschicht durch Zufügung von heißem Wasser in den Skalenteil gehoben, wo man an der linken Millimeterteilung die Länge der Fettschicht, an der rechten Skala direkt den Fettgehalt der Butter ablesen kann. Der Apparat gestattet, Bestimmungen mit einer Genauigkeit von 0,2°/o auszuführen.

Durch ihre Einfachheit zeichet sich die von van Waegeningh¹) angegebene Methode aus. Sie besteht darin, daß man 1 kg der zu untersuchenden Butter in einem Reagenzglas mit 20 ccm Äther durchschüttelt, zu der entstandenen trüben Lösung 0,5 g Tragant und 2,5 ccm Wasser hinzufügt, die Mischung wiederum durchschüttelt und dann 3 Minuten in einer Gerberschen Zentrifuge zentrifugiert. Die klare ätherische Fettlösung wird von dem am Boden des Reagenzglases abgesetzten Kuchen in ein tariertes Glas dekantiert, der Kuchen 2—3 mal mit je 5 ccm Äther nachgespült und das Fett nach dem Verdunsten des Äthers bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Spaeth und Dominikiewicz haben Verfahren in Vorschlag gebracht, mit Hilfe deren die Untersuchung der Butter wesentlich vereinfacht wird, weil die Bestimmungen nacheinander folgen können, ohne daß man neue Proben abwägen muß.

Der von Spaeth<sup>2</sup>) zu diesem Zwecke konstruierte Apparat ist in Fig. 57 abgebildet. Man füllt das Glasschiffchen, das in das Wägegläschen mit durchlöchertem Boden und Stöpsel hineinpaßt, bis zu einem Drittel mit erbsengroßen, ausgeglühten Bimssteinstücken, bedeckt die untere Seite des Glasgefäßes mit einer 1-2 cm dicken Schicht feinfaserigen Asbestes und trocknet bei 105°C. Hierauf wägt man in dem Schiffchen etwa 10 g Butter ab und trocknet bei einer 100°C nur wenig übersteigenden Temperatur. Nach dem Erkalten bringt man das Schiffchen in das Wägeglas und wägt und erhält aus der Differenz den Wassergehalt. Die so erhaltene Trockensubstanz wird nun zur Bestimmung des Fettgehaltes samt ganzer Vorrichtung in einen Soxhletapparat gebracht, mit Äther 4-6 Stunden extrahiert, der Äther verdunstet, der Ätherextrakt bei 100-105°C etwa 2-21/2 Stunden getrocknet und gewogen. Der ätherunlösliche Teil kann nach dem Trocknen und Wägen des Apparates bestimmt werden. Extrahiert man den Rückstand mit Wasser und bestimmt in dieser Lösung das Chlor, so kann man auch den Kochsalzgehalt der Butter berechen.

Der Apparat von Dominikiewicz $^{3}$ ) besteht aus einem Porzellantiegel Fig. 92 mit Siebboden b, in den ein becherartig geformtes,

van Waegeningh, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 9, 289 (1905).
 Spaeth, Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 513.

<sup>3)</sup> Dominikiewicz, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1906, 274.

getrocknetes und gewogenes Filter f eingelegt wird. Auf das Filter legt man ein Porzellanscheiben s und darauf zuerst eine von feineren, dann eine von größeren abgesiebten, mit Salzsäure gut ausgewaschenen

und ausgeglühten Bimssteinstückchen. Der Tiegel paßt in den Trichter des Apparates (Fig. 93), der mit einem Glashahn versehen ist und mit dem unteren Teil in ein 100—120 ccm fassendes Kölbchen eingeschliffen ist; das Kölbchen ist mit Tubus und Glashahn versehen.

Die zu untersuchende Butter, etwa 5-6 g, wird im Tiegel gewogen, der Tiegel in den ebenfalls gewogenen Apparat gesetzt und das Ganze in den Trockenschrank gestellt, wobei Hahn und Tubus offen bleiben. Nun tropft das Fett in das Kölbchen, während das Kasein von den Bimssteinstückchen zurückgehalten wird. Nach etwa 3 Stunden ist das Wasser verdampft und der Gewichtsverlust des Apparates ergibt den Wassergehalt. Den Fettgehalt ermittelt man in der Weise, daß man den Hahn schließt und den Tiegel in den zur Hälfte mit absolutem Äther gefüllten Trichter setzt, nach 10 Minuten den Äther abläßt und diese Manipulation so oft wiederholt, bis eine zuletzt entnommene Ätherprobe ohne Rückstand verdampft. Nach dem Verdunsten des Äthers wird das Fett getrocknet und gewogen. Die Menge des Nichtfettes erfährt man durch halbstündiges Trocknen bei 90°C und Wägen des Tiegels mit dem Deckel und die Menge der Mineralbestandteile durch Glühen, wobei man das mitgewogene und jetzt verbrannte Filter berücksichtigen muß. Zieht man nun den Glührückstand mit Wasser aus, kann man in der Lösung das Chlornatrium bestimmen.

Die Bestimmung des Kaseins geschieht in der Weise, daß man das im Tiegel enthaltene Nichtfett mit heißer verdünnter Essigsäure und hierauf mit Wasser auswäscht, wobei die Mineralstoffe und der Milchzucker in Lösung gehen, während im Rückstande Kasein bleibt, das man mit Alkohol und dann mit Äther wäscht und trocknet. Die von Dominikiewicz erhaltenen Kaseinwerte sind niedriger als die von anderen Autoren angegebenen.



Fig. 92.



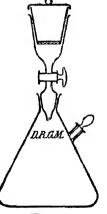


Fig. 93.

## 3. Bestimmung der festen Nichtfette

Die festen Nichtfette bestehen aus Kasein, Milchzucker und anorganischen Salzen. Die Gesamtmenge der festen Nichtfette bestimmt man in der Weise, daß man 5-10 g Butter in einer Schale unter Umrühren im Trockenschranke bei 100—105°C trocknet, das Fett mit Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Petroläther löst, durch ein aschefreies gewogenes Filter filtriert, mit Äther nachwäscht, trocknet und wägt. Zieht man den getrockneten Rückstand mit Wasser aus unter Zusatz von etwas Essigsäure, so gehen Milchzucker und der Hauptbestandteil der anorganischen Salze in Lösung, während das Kasein zurückbleibt.

Das Kasein wird auch in der Weise bestimmt, indem man die zu untersuchende Butter von der Hauptmenge des Fettes durch Extrahieren mit Alkohol und Äther befreit, den Rückstand nach dem Abfiltrieren in einem Kjeldahlkolben unter Zufügung von 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure und etwas Kupfersulfat resp. metallisches Kupfer oder Quecksilber erhitzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Hierauf bringt man die Flüssigkeit in einen Destillierkolben, übersättigt sie mit ammoniakfreier Natronlauge, destilliert das daraus freigewordene Ammoniak über, das man in einer abgemessenen überschüssigen Menge <sup>1</sup>/<sub>10</sub> Normalschwefelsäure auffängt und titriert den Überschuß der Schwefelsäure mit <sup>1</sup>/<sub>10</sub> Normalkalilauge unter Verwendung von Kongorot resp. Rosolsäure als Indikator zurück. Die gefundene Menge Stickstoff wird mit 6,25 multipliziert und man erhält die Menge des vorhandenen Kaseins.

Bruce Warren löst 10 g Butter in Schwefelkohlenstoff, filtriert die Flüssigkeit durch ein Asbestfilter, trocknet den Rückstand, wägt und extrahiert mit Wasser. Der dabei zurückbleibende Rückstand wird mit warmer, verdünnter Lauge gewaschen, bis alles Kasein in Lösung geht, worauf das Filtrat mit verdünnter Salzsäure zersetzt und das sich dabei ausscheidende Kasein auf einem gewogenen Filter gesammelt, getrocknet und gewogen wird. Den Kaseingehalt erhält man auch aus der Differenz, wenn man den nach dem Extrahieren mit Lauge bleibenden Rückstand mit Wasser wäscht, trocknet und wägt.

Die Menge der Mineralbestandteile wird durch Veraschen des ätherunlöslichen Rückstandes aus 10 g Butter in einer Platinschale bestimmt. Die Veraschung geschieht in der Weise, daß man den Rückstand mit kleiner Flamme erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen; darauf befeuchtet man die Kohle mit etwas Wasser, zerreibt und zieht wiederholt mit heißem Wasser aus. Den wässerigen Auszug filtriert man durch ein aschefreies Filter, das dann in die Platinschale zur Kohle gegeben wird, trocknet Filter und Kohle und verascht sie. Hierauf bringt man den wässerigen Auszug in die Platinschale, verdampft bis zur Trockne, glüht schwach und wägt nach dem Erkalten im Exsikkator.

Die Bestimmung des Chlornatriums erfolgt in dem wässerigen Auszuge der Asche oder bei hohem Chlornatriumgehalt in einem aliquoten Teile des auf bestimmtes Volumen aufgefüllten Aschenauszuges entweder gewichtsanalytisch durch Fällen der salpetersauren Lösung mit Silbernitrat oder durch Titrieren der neutralen Lösung mit <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Normalsilbernitratlösung unter Verwendung von Kaliumchromat als Indikator.

Reichardt1) empfiehlt zur Bestimmung des Chlornatriums etwa 10 g Butter in einem Scheidetrichter mit 100 ccm Wasser zu übergießen und nach dem Schmelzen gut durchzuschütteln. Nachdem die wässerige Flüssigkeit sich von der darüberstehenden Fettschicht getrennt hat, wird diese wiederholt mit warmem Wasser nachgewaschen; es genügen zum vollständigen Ausziehen der Butter 200 ccm Wasser. In den vereinigten wässerigen Auszügen wird das Chlornatrium in bekannter Weise bestimmt. Die Bestimmungen nach dieser und der gewichtsanalytischen Methode differieren nur um ± 0,015°/o.

Zur Bestimmung der drei Hauptbestandteile der Butter erhitzt Fahrion<sup>2</sup>) etwa 3 g Butter in einer Platinschale unter Umrühren mit einem gewogenen Glasstab über einer kleinen Flamme, bis das Fett klar geworden ist, und wägt nach dem Erkalten; aus dem Gewichtsverlust erfährt man den Wassergehalt. Hierauf wird das Fett mit Petroläther extrahiert, der Äther verdunstet und nach dem Trocknen (1 Stunde) gewogen. Das Nichtfett sammelt man auf einem gewogenen Filter, trocknet bei 100-105°C und wägt; die Gewichtszunahme ergibt die Menge an Nichtfett. Dieses wird nun samt dem Filter verascht, die Menge der Asche vom Nichtfett abgezogen und man erhält auf solche Weise den Gehalt der Butter an organischem Nichtfett.

### 4. Konservierungsmittel

Nachweis der Borsäure. Man verseift 10 g Butter mit alkoholischem Kali in einer Platinschale, dampft die Seifenlösung bis zur Trockne ein und verascht sie. Hierauf wird die Asche mit Salzsäure stark angesäuert, in die saure Lösung ein Streifen gelbes Kurkumapapier getaucht, das dann bei 100°C getrocknet wird. Die Anwesenheit der Borsäure erkennt man an der Rotfärbung des Kurkumapapiers, die beim Auftragen eines Tropfens Natriumkarbonatlösung in blau übergeht. - Die Borsäure läßt sich auch in Substanz nachweisen, wenn man die wässerige Flüssigkeit mit Methylalkohol versetzt, mit Schwefelsäure ansäuert und destilliert.

Den Gehalt der Butter an Borsäure bestimmen Richmond und Harrison<sup>3</sup>) nach folgender Modifikation des Thomsonschen Verfahrens. Man bringt 25 g Butter in ein Stöpselglas und fügt so viel Wasser hinzu, daß die Gesamtwassermenge — den Wassergehalt der Butter inbegriffen — 25 ccm beträgt, ferner 10-15 g Chloroform, erwärmt das Gemisch und läßt es zum Abscheiden stehen. Man zieht nun einen aliquoten Teil der wässerigen Lösung ab, von der je 1 ccm einem Gramm Butter entspricht, macht alkalisch, dampft ein, erhitzt und zieht den Rückstand mit heißem Wasser aus. Der wässerige Auszug wird nach Zusatz von Methylorange neutralisiert, bis zum Vertreiben der Kohlensäure erhitzt, mit Glyzerin versetzt und mit Normalalkali titriert.

<sup>1)</sup> Reichardt, Arch. f. Pharmaz. 207, 343 (1877).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Fahrion, Chem. Ztg. 1906, 267. <sup>2</sup>) Harrison, Analyst. 1902, 179.

Salizylsäure. Die Anwesenheit der Salizylsäure erkennt man an der violetten Färbung der wässerigen Lösung beim Versetzen von 2 ccm geschmolzenem Butterfett im Reagenzrohr mit 4 ccm 20-prozentigem Alkohol und 2—3 Tropfen Eisenchloridlösung und wiederholtem Umschütteln.

Formaldehyd. Man versetzt 50 g Butter in einem 250 ccm fassenden Kolben mit 50 ccm Wasser, erwärmt bis die Butter geschmolzen ist und destilliert unter Einleiten von Wasserdampf 25 ccm Flüssigkeit ab. 10 ccm des Destillates werden mit 2 Tropfen ammoniakalischer Silberlösung versetzt und mehrere Stunden im Dunkeln stehen gelassen, wobei bei Anwesenheit von Formaldehyd eine schwarze Trübung infolge der Reduktion des Silbers entsteht. — Die ammoniakalische Silberlösung erhält man durch Auflösen von 1 g Silbernitrat in 30 ccm Wasser, Versetzen der Lösung mit verdünntem Ammoniak, bis sich der anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst hat, und Auffüllen der Lösung mit Wasser auf 50 ccm.

Setzt man zu der wässerigen Lösung, die sich beim Schmelzen der zu prüfenden Butter abscheidet, einen Tropfen Milch hinzu und gießt das Gemisch vorsichtig auf konzentrierte Schwefelsäure in einem Reagenzglase, so erscheint an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten bei Anwesenheit von Formaldehyd ein blauer Ring, der in Gegenwart von Eisenchlorid noch deutlicher wird.

Den Nachweis der Benzoesäure führt Halphen¹) in der Weise aus, indem er die Butter über gesättigtem Kalkwasser schmilzt, umrührt und sich überzeugt, daß das Wasser alkalisch bleibt. Nach dem Erkalten wird die wässerige Schicht entfernt, mit Phosphorsäure angesäuert und mit dem halben Volumen Äther geschüttelt; eine etwaige Emulsion wird durch Zusatz von Alkohol entfernt. Die Ätherlösung wird dekantiert, der Äther abgedampft und der Rückstand an der Luft getrocknet. Diesen übergießt man dann mit 2 ccm Schwefelsäure und erwärmt gelinde (100—110° C) unter Umschütteln bis zur Lösung und läßt erkalten. Hierauf setzt man 0,2 ccm rauchende Salpetersäure zu, mischt durch, erwärmt etwas, versetzt nach dem Erkalten mit 5—6 ccm Wasser und allmählich unter Umschütteln mit gesättigter Natriumsulfitlösung, bis sich keine gelben Dämpfe mehr entwickeln, und überschichtet die Lösung mit reinem Ammoniak, die sich in Gegenwart von Benzoesäure orangerot färbt.

Stärkezucker. In Amerika wird zum Konservieren der Exportbutter Stärkezucker verwendet. Diesen weist man nach durch wiederholtes Auswaschen der Butter mit heißem Wasser und Untersuchung der wässerigen Lösung, wobei man den Milchzucker und Eiweißstoffe nicht übersehen darf, die die Fehlingsche Lösung leicht reduzieren.

Fluor. Um Fluor nachzuweisen, schmilzt man etwa 50 g Butter, dekantiert die wässerige Lösung, die man dann alkalisch macht und zur Trockne verdampft. Den Rückstand übergießt man in einem Platintiegel

<sup>1)</sup> Halphen, Süddeutsche Apothek. Ztg. 1909, 164.

Salizylsäure. Die Anwesenheit der Salizylsäure erkennt man an der violetten Färbung der wässerigen Lösung beim Versetzen von 2 ccm geschmolzenem Butterfett im Reagenzrohr mit 4 ccm 20-prozentigem Alkohol und 2—3 Tropfen Eisenchloridlösung und wiederholtem Umschütteln.

Formaldehyd. Man versetzt 50 g Butter in einem 250 ccm fassenden Kolben mit 50 ccm Wasser, erwärmt bis die Butter geschmolzen ist und destilliert unter Einleiten von Wasserdampf 25 ccm Flüssigkeit ab. 10 ccm des Destillates werden mit 2 Tropfen ammoniakalischer Silberlösung versetzt und mehrere Stunden im Dunkeln stehen gelassen, wobei bei Anwesenheit von Formaldehyd eine schwarze Trübung infolge der Reduktion des Silbers entsteht. — Die ammoniakalische Silberlösung erhält man durch Auflösen von 1 g Silbernitrat in 30 ccm Wasser, Versetzen der Lösung mit verdünntem Ammoniak, bis sich der anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst hat, und Auffüllen der Lösung mit Wasser auf 50 ccm.

Setzt man zu der wässerigen Lösung, die sich beim Schmelzen der zu prüfenden Butter abscheidet, einen Tropfen Milch hinzu und gießt das Gemisch vorsichtig auf konzentrierte Schwefelsäure in einem Reagenzglase, so erscheint an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten bei Anwesenheit von Formaldehyd ein blauer Ring, der in Gegenwart von Eisenchlorid noch deutlicher wird.

Den Nachweis der Benzoesäure führt Halphen¹) in der Weise aus, indem er die Butter über gesättigtem Kalkwasser schmilzt, umrührt und sich überzeugt, daß das Wasser alkalisch bleibt. Nach dem Erkalten wird die wässerige Schicht entfernt, mit Phosphorsäure angesäuert und mit dem halben Volumen Äther geschüttelt; eine etwaige Emulsion wird durch Zusatz von Alkohol entfernt. Die Ätherlösung wird dekantiert, der Äther abgedampft und der Rückstand an der Luft getrocknet. Diesen übergießt man dann mit 2 ccm Schwefelsäure und erwärmt gelinde (100—110° C) unter Umschütteln bis zur Lösung und läßt erkalten. Hierauf setzt man 0,2 ccm rauchende Salpetersäure zu, mischt durch, erwärmt etwas, versetzt nach dem Erkalten mit 5—6 ccm Wasser und allmählich unter Umschütteln mit gesättigter Natriumsulfitlösung, bis sich keine gelben Dämpfe mehr entwickeln, und überschichtet die Lösung mit reinem Ammoniak, die sich in Gegenwart von Benzoesäure orangerot färbt.

Stärkezucker. In Amerika wird zum Konservieren der Exportbutter Stärkezucker verwendet. Diesen weist man nach durch wiederholtes Auswaschen der Butter mit heißem Wasser und Untersuchung der wässerigen Lösung, wobei man den Milchzucker und Eiweißstoffe nicht übersehen darf, die die Fehlingsche Lösung leicht reduzieren.

Fluor. Um Fluor nachzuweisen, schmilzt man etwa 50 g Butter, dekantiert die wässerige Lösung, die man dann alkalisch macht und zur Trockne verdampft. Den Rückstand übergießt man in einem Platintiegel

<sup>1)</sup> Halphen, Süddeutsche Apothek. Ztg. 1909, 164.

mit starker Schwefelsäure, bedeckt sofort den Tiegel mit einem Uhrglas, das mit einer dünnen Wachsschicht bezogen ist und eine eingekratzte Marke trägt, und erhitzt auf dem Sandbade mit kleiner Flamme zwei Stunden. Ist Kalium- oder Natriumfluorid zugegen, wird das Uhrglas

deutlich geätzt.

Zum Nachweis von Fluorwasserstoff bei gleichzeitiger Anwesenheit von Borsäure trennt man nach O. und C. Hehner¹) die wässerige Lösung von 50 g Butter ab, versetzt mit Kalziumchlorid und einem geringen Überschuß von Natriumkarbonat und erhitzt zum Sieden. Der Niederschlag, der aus Kalziumborat, Kalziumfluorid, Kalziumkarbonat, Kalziumphosphat besteht, wird abfiltriert, erhitzt, und der Rückstand mit verdünnter Essigsäure in der Wärme behandelt, wobei Karbonat, Borat und Phosphat in Lösung gehen, während der Rückstand nach dem Abfiltrieren mit konzentrierter Schwefelsäure, wie oben angegeben, behandelt wird.

#### 5. Farbstoffe

Die Naturbutter ist im Sommer gelb (Grasbutter) und im Winter weiß (Winterbutter). Die naturgelbe Butter wird bei Licht- und Luftzutritt in kurzer Zeit ausgebleicht. Fremde Farbstoffe "Butterfarben" werden nachgewiesen, indem man die geschmolzene Butter mit Alkohol oder Petroläther (spezifisches Gewicht 0,638) ausschüttelt, wobei der Alkohol bei nicht gefärbter Butter resp. Petroläther farblos oder schwach gelb aussieht, während fremde Farbstoffe dem Lösungsmittel eine gelbe Farbe erteilen.

Moore und Martin<sup>2</sup>) wenden ein Gemisch von Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff an. Martin<sup>3</sup>) schüttelt 5 g Butter mit 25 ccm eines Gemisches aus 15 Teilen Methylalkohol und 2 Teilen Schwefelkohlenstoff, wobei sich zwei Schichten bilden — eine Schwefelkohlenstoffschicht, die das Fett enthält, und eine alkoholische, die den Farbstoff aufnimmt.

Mit Rücksicht darauf, daß etwas Fett von der Alkoholschicht zurückgehalten wird und daß das Karotin (Farbstoff aus Mohrrübensaft) in Schwefelkohlenstoff leichter löslich ist als in Alkohol, schlägt Stebbins<sup>4</sup>) folgende Methode vor, die die Mängel des Martinschen Verfahrens umgeht. Man schmilzt 50 g Butter in einem engen Becherglase auf dem Wasserbade, rührt in die geschmolzene Masse 5—10 g feingepulverte Walkererde ein, rührt 2—3 Minuten sorgfältig durch und läßt in der Wärme absetzen. Hierauf dekantiert man das Fett, fügt 20 ccm Benzol hinzu, rührt gut um, läßt absitzen, gießt das Benzol durch ein Filter und wiederholt diese Manipulation, bis alles Fett entfernt ist, worauf man das Filter mit Benzol auswäscht. Die vereinigten

O. u. C. Hehner, Zeitschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1903, 397.
 Moore und Martin, Analyst 11, 163 (1886).

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>) Martin, Analyst 12, 70 (1887).

<sup>4)</sup> Stebbin, Journ. Amer. Chem. Soc. 9, 41 (1887).

Filtrate werden, wie unten angegeben, auf Karotin geprüft, der Niederschlag wird auf dem Wasserbade getrocknet, dreimal mit je 20 ccm 94prozentigem Alkohol ausgekocht, die alkoholischen Auszüge in einer gewogenen Schale bis zur Trockne verdampft, der Rückstand bei 100°C getrocknet und gewogen.

Nach Leeds¹) löst man in einem Scheidetrichter 100 g Butter in 300 ccm Petroleumäther vom spezifischen Gewicht 0,638, zieht die wässerige Lösung ab und wäscht mit Wasser mehrmals nach, im ganzen mit 100 ccm. Die ätherische Lösung wird etwa 12—15 Stunden bei 0°C stehen gelassen, wobei der größte Teil der festen Glyzeride auskristallisiert. Das flüssige Fett wird dekantiert, mit 50 ccm ¹/10 Normalkalilauge durchgeschüttelt, wodurch die Farbstoffe in die alkalische Lösung übergehen, die dann abgezogen und mit Salzsäure neutralisiert wird. Hierdurch werden die Farbstoffe mit einer Spur von Fettsäuren gefällt, der Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Zur Erkennung der Farbstoffe wird der Niederschlag in Alkohol gelöst und 2—3 Tropfen der Lösung mit der gleichen Menge der in der nachstehenden Tabelle angegebenen Reagenzien geprüft.

(Tabelle s. Seite 461.)

Die Gegenwart von Azofarbstoffen weist W. Arnold<sup>2</sup>) nach, indem er 5 ccm geschmolzenes Fett mit 2 ccm 1 prozentige Salzsäure enthaltendem Alkohol auf freier Flamme erwärmt, bis sich das Fett mit dem Alkohol durchgemischt haben; dabei geht der Farbstoff in den Alkohol über und sammelt sich an der Oberfläche der Fettschicht an.

Azofarbstoffe lassen sich auch bequem nachweisen, wenn man 3 g Butter in 5 ccm Äther in einem Reagenzglase löst, mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 gut durchschüttelt; die Gegenwart von Azofarbstoffen erkennt man an der deutlich roten Farbe der sich absetzenden Salzsäureschicht.

Sprinkmeyer und Wagner<sup>3</sup>) schütteln eine Lösung von 10 g geschmolzener Butter in 10 ccm Petroleumäther in einem kleinen Scheidetrichter mit 15 ccm Eisessig, wodurch der Farbstoff mit Gelb- oder Rosafärbung in die untere Essigschicht übergeht. Bei geringen Farbstoffmengen ist es zweckmäßig, die Eisessiglösung auf dem Wasserbade bis auf kleines Volumen einzudampfen.

Cornelison<sup>4</sup>) verfährt in der Weise, daß er 10 g geschmolzene Butter mit 10—20 g heißem Eisessig (99,5%) in einem Scheidetrichter schüttelt, wobei das Fett in Lösung geht, scheidet sich aber bei 35% C

<sup>1)</sup> Leeds, Analyst 12, 150 (1887).

W. Arnold, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 10, 289 (1905).
 Sprinkmeyer und Wagner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 9, 598 (1905).

<sup>4)</sup> Cornelison, Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 1478 (1908).

				1
Farbstoffe	Konzentrierte Schwefelsäure	Konzentrierte Salpetersäure	Schwefelsäure und Salpetersäure	Konzentrierte Salzsäure
Orlean	Indigoblau, geht in violett über	Blau, wird beim Stehen farblos	Wie mit Sal- petersäure	Unverändert, nur schmutziggelb oder braun
Orlean und entfärbte Butter	Blau, geht zuerst in grün und dann in violett über	Blau, dann grün und zu- letzt farblos	Entfärbt	Ebenso
Curcuma	Reinviolett	Violett	Violett	Violett, beim Verdunsten der Salzsäure kehrt die ursprüngliche Farbewieder
Curcuma und entfärbte Butter	Violett bis purpurn	Violett bis rötlich violett		Schön violett
Safran	Violett bis blau, geht dann in röt- lichbraun über		Wie mit Sal- petersäure	Gelb, dann schmutziggelb
Safran u. ent- färbte Butter	Dunkelblau, geht schnell in rötlich- braun über	Blau, dann grün und braun	Blau, wird schnell purpurn	Ebenso
Mohrrübe	Umbrabraun	Farblos	Entwickelt Dämpfe von salpetriger Säure u. Ge- ruch nach ver- branntem Zucker	Unverändert
Mohrrübe und entfärbte Butter	Rötlichbraun bis purpurn (wie Curcuma)	Gelb, dann farblos	Wie mit Sal- petersäure	Bräunlich
Butterblume	Dunkeloliven- grün	Blau, sofort in schmutzig- gelbgrün über- gehend	Grün	Grün bis gelblich- grün
Safflorgelb	Hellbraun	Zum Teil ent- färbt	Entfärbt	Unverändert
Anilingelb	Gelb	Gelb	Gelb	Gelb
Martiusgelb	Hellgelb	Gelb mit röt- lichem Nieder- schlag	Gelb	Gelber Nieder- schlag, der beim Behandeln mit Am- moniak u. Erhitzen verpufft
Viktoriagelb	Teilweise ent- färbt	Teilweise ent- färbt	Teilweise ent-	Beim Neutralisie- ren mit Ammoniak kehrt die Farbe wieder

fast vollständig aus. Hierauf wird die klare Essigsäurelösung abgelassen und ein aliquoter Teil, 5 ccm, davon mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzt: bei ungefärbter Butter bleibt die Eisessiglösung vor und nach dem Zusatz von Salpetersäure farblos, ein Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure ruft nach kurzer Zeit eine leichte Rosafärbung hervor; sind Pflanzenfarben zugegen, so erscheint die Essigsäurelösung gelb gefärbt und bleibt auf Zusatz von Salpetersäure unverändert; bei Anwesenheit von synthetischen Farben färbt sich die Eisessiglösung rosa oder gelb und wird auf Zusatz von Salpetersäure rosarot.

# Physikalische Methoden zur Untersuchung der Butter

Spezifisches Gewicht

Im Verein mit anderen Methoden kann die Bestimmung des spezifischen Gewichtes einen wertvollen Anhaltspunkt für die Beurteilung der Butter geben. J. Bell führte zuerst die Bestimmung des spezifischen Gewichtes in die Butteruntersuchung ein.

Das spezifische Gewicht des Butterfettes ist höher, als das der meisten zur Verfälschung verwendeten Fette. So fand Bell bei der Untersuchung einer großen Anzahl von Proben, daß die Werte bei  $100^{\,0}\,\mathrm{F} = 37.8^{\,0}\,\mathrm{C}$  zwischen 0,911 und 0,913 sich bewegen, während das spezifische Gewicht des Oleomargarins und anderer Fette bei 0,90136 bis 0,90384 liegt.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes wird jetzt allgemein bei  $100\,^{\circ}$  C vorgenommen, nicht wie früher bei gewöhnlicher Temperatur. Folgende Tabelle bringt Werte, die von verschiedenen Autoren bei  $100\,^{\circ}$  C (Wasser von  $15\,^{\circ}=1$ ) erhalten worden sind und eine befriedigende Übereinstimmung aufweisen.

	Königs (bei 100°C, Wasser von 15° = 1)	Sell (bei 100°C, Wasser von 15° = 1)	Allen (bei 99°C, Wasser von 15°=1)
Reine Butter Verfälschte Butter 3 Teile reiner, 1 Teil ge-	0,866—0,868 0,859—0,865	0,866—8,868 —	0,867—0,870
fälschter Butter 1 Teil reiner, 1 Teil ge-	_	0,865	_
fälschter Butter	_	0,863-0,864	h I -
Rindertalg		0,859-0,8605	
Schweinefett		0,860-0,8605	
Margarine	_	0,859—0,860	0,8585-0,8625

Folgende Tabelle bringt die spezifischen Gewichte bei 100  $^{\rm o}$  C, bezogen auf Wasser von 100  $^{\rm o}$  C.

Bell	Muter	Allen
0,9094—0,9140	0,9105—0,9138	0,9099—0,9132
0,9014—0,9038	0,903—0,906	0,902—0,905

Skalweit¹) bestimmte die "scheinbare Dichte" einiger Fette bei verschiedener Temperatur und fand, daß die Unterschiede in den spezifischen Gewichten von Butter und Fetten, die zur Verfälschung angewandt werden können, bei 35°C am größten sind; er empfiehlt daher diese Temperatur zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Seine Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Temperatur <sup>o</sup> C	Schweinefett	Margarine	Butterine	Kuhbutter
35	0,9019	0,9017	0,9019	0,9121
50	0,8923	0,8921	0,8923	0,9017
60	0,8850	0,8857	0,8858	0,8948
70	0,8795	0,8793	0,8793	0,8879
80	0,8731	0,8729	0,8728	0,8810
90	0,8668	0,8665	0,8663	0,8741
100	0,8605	0,8601	0,8598	0,8672

Violettes<sup>2</sup>) Vorschlag geht dahin, das spezifische Gewicht auf den luftleeren Raum (reelle Dichte) zu berechnen. Er fand, daß

1 ccm reines Butterfett bei 100 °C im luftleeren Raume

0,86328-0,86425 g wiegt,

1 ccm Margarine bei 100°C im luftleeren Raume 0,85766—0,85865 g wiegt.

Er machte ferner die Beobachtung, daß die Kühe bei Heufütterung eine Butter von geringer reeller Dichte, 0,86320 liefern, dagegen bei einem an Nährstoffen reichen Futter von 0,86425 und bei einer schlechten Ernährung von 0,86265. Im allgemeinen zeigt die Butter aus derselben Gegend und um dieselbe Jahreszeit nur geringe Abweichungen.

# Kritische Lösungstemperatur

Die Löslichkeit der Butter und der zu ihrer Verfälschung verwendeten Fette in Alkohol ist entsprechend ihrer Zusammensetzung eine verschiedene. Auf dieser Eigenschaft sind einige Verfahren zur Untersuchung der Butter gegründet.

<sup>1)</sup> Skalweit, Rept. f. anal. Chem. 1887.

<sup>2)</sup> Violette, Chem. Ztg. 1894, 639.

Münzel¹) löst 1 g Butter in 12,5 g absolutem Alkohol vom spezifischem Gewicht 0,797 durch Erwärmen auf dem Wasserbade in einem Reagenzrohre, das mit einem Kork, der ein bis an den Boden reichendes Thermometer trägt, verschlossen ist. Hierauf nimmt man das Reagenzrohr aus dem Wasserbade, trocknet es rasch ab und beobachtet die Temperatur, bei der das Fett zu erstarren beginnt. Münzel fand folgende Werte:

								Beg	ginn	des	Erstarrens	8
Reine	Butte	r .								$34^{\circ}$		
27	"	mit	$10^{0}/_{0}$	Pfero	lefe	tt				$37^{0}$		
"	>>	77	$20^{0}/_{0}$		77					40°		
79	**	77	30 %		"		•	•		44°		
77	77	77	$10^{0}/_{\rm o}$	Talg	•	•	•	•		40°		
79	"	7)	$20^{0}/_{0}$	"	•	•	•	•		430		
77	77	**	30 %	"	:	•		•		460		
22	72	77	$10^{0}/_{0}$	Schw	reine	efet	t	•		38°		
23	22	"	$20^{0}/_{0}$		77					$41^{0}$		
27	23	"	$30^{0}/_{0}$		27			•		$43^{0}$		
Marga	rine									$56^{0}$		
Butter	· mit	25°/o	Marga	rine						$40^{\circ}$		
"		50°/o	"							48°	C	

Asboth<sup>2</sup>) fand für Butter Zahlen von 94—106°C und für Margarine 122—125°C. Er sieht den Hauptvorteil dieser Methode darin, daß weder das Lösungsmittel noch das zu lösende Fett gewogen werden muß. Vandam³) machte die Beobachtung, daß die Menge der in Alkohol bei 60°C löslichen Säuren bei Kokosfett viel größer als bei Butter und Margarine ist und fand die Sättigungskapazität dieser Säuren für 5 g

Butter (5 Prober	1)			10,33—11,1	$\operatorname{ccm}$	<sup>n</sup> /10KO]
Kokosfett				44,2	"	77
Margarine				3,6	"	22

Die Differenzen sind noch größer, wenn man in den alkohollöslichen Säuren die in Wasser löslichen bestimmt. So fand Ranwez<sup>4</sup>) die Sättigungskapazität dieser für 5 g

Butter .				4,6 — 5,2 ccm <sup>n</sup> /10KOH
Kokosfett				42,0 " "
Margarine				3,1 , ,

Crismer<sup>5</sup>) bestimmte in einer Reihe von Butterproben und von den zu ihrer Verfälschung oft benutzten Fetten die kritische Lösungstemperatur in Alkohol und fand folgende Resultate.

<sup>1)</sup> Münzel, Zeitschr. f. anal. Chem. 21, 436 (1882).

<sup>2)</sup> Asboth, Chem. Ztg. 1896, 686.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Vandam, Ann. de Pharm. de Louvain 1901, 291.

A) Ranwez, Chem. Ztg. Rep. 1901, 240.

<sup>5)</sup> Crismer, Bull. assoc. Belge Chim. 9, 145 (1895).

	(0,9	9% W	asser	ez. Ge enthalt ffenen	Alkohol 0,8195 (8,85%) Wasser ent- haltend) bei 15,5% C im zugeschmolzenen	Differenz		
	a	b	С	d	е	f	Rohre	
Butter:								
1	54,8	54,8	<b>54,</b> 8	54,6	54,3	53,8	100,5	45,7
2	54,5	54,5	54,5	54,2			100,5	46
3	57	57	57	_	_		103	46
4	54	54					100,5	46
5	50	50					105,5	45,5
6	56			_	_		$102,\!5$	46
7	56,5	52,2		_	_		102,5	46
8	52	52,4	56,5	52,4	51,2		98,2	45,7
Margarine und Gemische:								
1	78	78					124	46
<b>2</b>	72,2	72,2			—	_	118	45,8
3	72,5			—			118	45,5
4	78			—	—	—	123,8	45,8
5	69			-	_		115	46
6	63,8	_		-	_	_	109	45,2
Maisöl	70,5			-	_		_	

Die Valentasche Eisessigmethode wird nach Allen in der Weise ausgeführt, daß man 3 ccm der geschmolzenen Butter in einem Reagenzglase mit ebensoviel Eisessig erhitzt, bis vollständige Lösung beim Schütteln eintritt, und dann unter Umrühren mit dem Thermometer langsam erkalten läßt und die Temperatur beobachtet. Bei Kuhbutter tritt Trübung bei 56—61,5°C ein, während bei Margarine schon bei 98—100°C.

Jean betrachtet nicht die Trübung als Endpunkt der Reaktion, sondern bestimmt das Volumen der vom Fett aufgelösten Essigsäure. Er findet folgende Werte:

						Gelöste Essigsäure
Reine	Butter					63,33
**	77	$_{ m mit}$	$10^{0}/_{\rm c}$	Kokosnußöl	.•	66,66
27	22	"	$15^{0}/_{0}$	- 77		90
22	22	"	$28^{0}/_{0}$	27		96
a, Fette u	nd Lipoide	. Bd.	п.			80

Auch das von Crook¹) vorgeschlagene Phenol als Lösungsmittel führt zu befriedigenden Resultaten, wie auch aus Lenz's Versuchen hervorgeht. Versetzt man 0,648 g des filtrierten und geschmolzenen Fettes in einem graduierten Reagenzrohr mit 1,5 ccm Karbolsäure (373 g Phenol + 56,7 g Wasser), schüttelt durch und erwärmt auf dem Wasserbade, bis die Mischung klar geworden ist, so beobachtet man nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur entweder eine klare Lösung (Butter) oder zwei, durch eine klare Linie getrennte Schichten (Rinder-, Hammel-, Schweinefett). Das Volumen der unteren Schicht beträgt

bei Rinderfett . . .  $49,7\,^{0}/_{0}$  Crook —  $0/_{0}$  Lenz " Hammelfett . . .  $44,0\,^{0}/_{0}$  "  $39,1\,^{0}/_{0}$  "  $37,0\,^{0}/_{0}$  "  $37,0\,^{0}/_{0}$  "

Zur Unterscheidung der Butter von anderen Fetten ist auch die verschiedene Löslichkeit in Äther (Horsley<sup>2</sup>), Ballard, Husson, Filsinger<sup>3</sup>), Scheffer<sup>4</sup>), in Toluol (Bockairy)<sup>5</sup>), in Benzol (Dubois und Padé) verwendet worden.

## Refraktometrische Untersuchung

A. Müller, Skalweit, Hefelmann, Mansfeld, Jean, insbesondere Wollny haben das Brechungsvermögen des Butterfettes zur Butteruntersuchung empfohlen. Die Bedeutung der refraktometrischen Untersuchung darf nicht überschätzt werden, sie kann nur als eine Ausleseprobe dienen und die daraus gezogenen Schlüsse müssen stets durch weitere Untersuchungen bestätigt werden. Wenn bei der refraktometrischen Butteruntersuchung Werte erhalten werden, die in den Grenzen der Norm liegen, so darf noch nicht daraus geschlossen werden, daß die Probe unverfälscht ist, weil man z. B. Mischungen von Margarine und Kokosnußöl herstellen kann, die das Brechungsvermögen reiner Butter zeigen.

Eine Vereinbarung über den Temperaturgrad, bei dem man refraktometrische Untersuchungen ausführen soll, ist noch nicht erzielt worden. Einige Autoren wählten 25°, nach der Ansicht anderer scheint 40° als geeignete Normaltemperatur zu sein. Wenn man nun die Lage der kritischen Linie, die im Butterrefraktometer z.B. bei 25° gefunden wurde, auf eine andere Temperatur berechnen will, so ist eine Korrektur von 0,55 Skalenteilen für jeden Grad zu machen.

Naturbutter unterscheidet sich in dem Apparate von den zur Verfälschung verwendeten Fetten sowohl in der Refraktion, als auch in der Dispersion.

<sup>1)</sup> Crook, Zeitschr. f. anal. Chem. 19, 369 (1880).
2) Horsley, Zeitschr. f. anal. Chem. 2, 100 (1863).
3) Filainger, Zeitschr. f. anal. Chem. 10, 206 (190

<sup>Filsinger, Zeitschr. f. anal. Chem. 19, 236 (1880).
Scheffer, Pharm. Rundsch. 1886, 246.
Bockairy, Chem. Ztg. Rep. 1888, 83.</sup> 

Nach Wollny zeigt Naturbutter im Butterrefraktometer bei 25°C eine Ablenkung zwischen 49,5 und 54,0 Skalenteilen; die entsprechenden Brechungszahlen sind 1,4590—1,4620. Bei 40° sind die Grenzwerte 40,5—44,4. Bei Margarine fand Wollny Brechungszahlen von 1,4650 bis 1,4700, entsprechend 58,6—66,4. Außerdem erscheint der Rand der scharfen Grenzlinie für die totale Reflexion bei reiner Butter völlig ungefärbt, bei Margarine, die ein großes Dispersionsvermögen besitzt, blau, bei Fetten mit geringerem Zerstreuungsvermögen rotgelb. Das Auftreten eines gefärbten, namentlich eines blauen Saumes bei einer Probe ist daher schon geeignet, den Verdacht einer Fälschung zu erwecken.

Beobachtungen im Butterrefraktometer bei 25°C (Wollny)

-		Butterrefraktometer Skalenteile	Brechungsexponent <sup>n</sup> D
1	Naturbutter	49,5—54,0	1,4590—1,4620
2		58,6—66,4	1,4650—1,4700
3		54,0—64,8	1,4620—1,4690

Erhält man die Butterrefraktometerablesung von Butterfett bei 25° für die Lage der Grenzlinie höhere Werte als 54,0, so ergibt die chemische Untersuchung der Butter Verfälschung (Wollny). In der Praxis werden Butterproben, die höhere Werte als 52,5 aufweisen, als verdächtig bezeichnet.

Refraktion bei 40°C und die Reichert-Meißlsche Zahl von Butter (Mansfeld)

Nr.				Reichert- Meißlsche Zahl	Refraktion bei 40°C	Befund
1	Butter			31,5	41,6	echt
2	,,,			30,8	42,3	:9
3	27			29,8	43,6	"
4	"			28,7	44,2	39
5	27			28,6	44,2	29
6	"			28,6	41,6	20
7	"			28,2	43,0	29
8	,,,			28,1	44,0	:9
9	"			27,9	43,5	"
10	"			27,1	44,1	22
11	77			27,0	42,5	29
12	77			26,8	44,4	"
	1				,	30*

Refraktion bei 40°C und die Reichert-Meißlsche Zahl von Butter (Mansfeld) — (Fortsetzung)

Nr.					Reichert- Meißlsche Zahl	Refraktion bei 40°C	Befund
13	Rindschmalz				26,7	43,3	echt
14	Butter				26,7	43,7	27
15	"				26,4	42,1	77
16	Rindschmalz				26,3	43,2	"
17	**				26,2	43,1	27
18	Butter				25,4	<del>44</del> ,0	))
19	"					43,1	77
20	,,					42,3	77
<b>21</b>	,,					43,0	27
22	Rindschmalz				24,4	41,6	verdächtig auf
23	"				24,3	$42,\!4$	Grund d. Reichert-
24	27 .	•		•	23,9	$42,\!5$	Meißlschen Zahl
25	Rindschmalz				22,6	45,1	18 % fremde Fette
26	Butter				7,2	46,6	76 " " "
27	Rindschmalz				6,5	47,1	78 " " "
28	,,				3,7	48,6	89 " " "
29	Surrogat .				3,1	49,2	91 " " "
30	Rindschmalz				3,0	49,0	91,5 , , ,
31	Kunstbutter				2,3	48,6	94 " " "
32	Oleomargarin		•		1,2	48,6	

Die Annahme früherer Autoren, daß zwischen der Refraktion und der Reichert-Meißlschen Zahl der Butter ein gewisser Parallelismus besteht, ist durch die neueren Untersuchungen nicht bestätigt worden. Anerkannt wird jedoch die Beobachtung, daß in den letzten Stadien der Laktationsperiode (Farnsteiner und Karsch, Masson), sowie unter dem Einfluß klimatischer Bedingungen eine Zunahme der Refraktion mit der Abnahme der flüchtigen Fettsäuren einhergeht. Viel stärker aber wächst die Refraktion mit der Zunahme des Jodadditionsvermögens und wie die Hüblsche Jodzahl, scheint auch die Refraktion der Fette als ein Maß für den Gehalt an ungesättigten Fettsäuren fungieren zu können. Man beobachtete bei Butterfetten von Kühen, die mit Leinkuchen gefüttert werden, daß geringe Mengen von Leinöl in die Milch übergehn; es wurde in solchem Butterfett Linolensäure nachgewiesen. Lobry de Bruyn fand in manchen Buttersorten im Oleorefraktometer Ablenkungen von — 25 bis — 30° und sogar — 21 bis — 26°, obwohl

sie die normale Mengen flüchtiger Fettsäuren zeigten und den Geschmack einer guten Butter hatten. Lam¹) schlägt vor, für holländische reine Butter als höchste Refraktometerzahl 46,0° bei 40° C anzunehmen.

Besana<sup>2</sup>) gibt für italienische Butter die Refraktometerzahl 44,8 bis 47° bei 35° C und für Oleomargarin 50 bis 51° an.

Jean<sup>3</sup>) hat bei seinen Beobachtungen am Oleorefraktometer die Temperatur von 45°C angewendet. Er präpariert die Butterprobe zur Untersuchung, indem er die Butter in einer Porzellanschale bei einer 50°C nicht übersteigenden Temperatur schmilzt, das geschmolzene Fett nach dem Absetzen über Baumwolle durch einen Heißwassertrichter filtriert und noch warm in das Prisma des Apparates bringt. Hierauf rührt man mit dem Thermometer, bis das Fett die Temperatur 45°C angenommen hat und beobachtet die Ablenkung.

Beobachtungen im Oleorefraktometer bei 45°C

		Grade	Autor
Naturbutter		- 30	Jean
Margarine (Mouriès)		14	"
"Crême Mouriès"		15	,,
Oleomargarine		17	,,
Reine Butter + 10°/0 Oleoma	argarine	28	77
" " + 20 "	77	<del> 26</del>	77
" " + 30 "	"	<b>—</b> 25	"
" " + 50 "	77	<del> 2</del> 3	"
Baumwollstearin		+20	"
"Vegetaline" (Kokosnußbutter)	)	<del> 5</del> 9	**
Butter holländischer Herkunft		— 25 bis — 30	Lobry de
Margarine		-10 bis $-20$	Bruyn und
Kokosbutter		<b>—</b> 52	Leent
Margarine		— 13 bis — 18	Pearmain
Schweinefett		8 bis 14	"
Talg		— 15 bis — 18	27
Reine Butter		— 26 bis — 33	Violette
" "		— 25 bis — 34	Vuaflart

Ablenkungen bis zu — 25° herab bei reiner Butter beobachtete Jean nur dann, wenn die Kühe mit Ölkuchen, und zwar mit Leinöl-

<sup>1)</sup> Lam, Chem. Ztg. 1900, 394.

<sup>2)</sup> Besana, Staz. Spezim. Agrar. ital. 1894, 601.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Jean, Compt. rend. 109, 616 (1898).

kuchen gefüttert werden. Zusätze von Pflanzenölen sind leicht nachzuweisen, da sie nach rechts ablenken.

Ellinger¹) fand bei der Bestimmung der Ablenkung im Oleorefraktometer in einer Anzahl von Butterproben zu verschiedenen Jahreszeiten folgende Werte:

Februar bi	s Ju	ni						$-30,5^{0}$
September	und	Ok	tol	er				$-27^{0}$
November								— 30,5°
Dezember					_			33°

Thörner gibt folgende Brechungsexponenten in Pulfrichs Refraktometer bei 60°C für Butter und andere Fette an:

11 ar com coci	OOL	UU	0	ı cı.	_	Date of an	a anaoro a	•••	٠.				
Wasser						1,3287	Palmkernöl						1,4435
Hammeltalg													
Rindertalg													
Schweinesch	malz	Z		•		$1,\!4539$	Butterfett	•		•	•		1,4477
Palmöl, roh		•		•		1,4501							

# Flüchtige, in Wasser lösliche Fettsäuren (Reichert-Meißlsche Zahl)

Von den tierischen und pflanzlichen Fetten enthält nur das Butterfett und Kokosfett größere Mengen flüchtiger Fettsäuren. Der Gehalt der Butter an diesen Säuren ist 3—4 mal so groß wie im Kokosfett, es ist daher sehr leicht, diese beiden Fette von den übrigen Fetten, sowie auch untereinander zu unterscheiden. Die zuerst von Reichert<sup>2</sup>) angegebene Methode der Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren wurde von Meißl<sup>3</sup>) abgeändert und von Leffmann und Beam<sup>4</sup>) derart modifiziert, daß die ihr anhaftenden Fehlerquellen beseitigt wurden. Die Methode wird nach amtlicher Anweisung wie folgt ausgeführt.

"Zu genau 5 g Butterfett gibt man in einem Kolben von etwa 300 ccm Inhalt 20 g Glyzerin und 2 ccm Natronlauge (erhalten durch Auflösen von 100 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd in 100 Gewichtsteilen Wasser, Absetzenlassen des Ungelösten und Abgießen der klaren Flüssigkeit). Die Mischung wird unter beständigem Umschwenken über einer kleinen Flamme erhitzt; sie gerät alsbald ins Sieden, das mit starkem Schäumen verbunden ist. Wenn das Wasser verdampft ist (in der Regel nach 5—8 Minuten), wird die Mischung vollkommen klar; dies ist das Zeichen, daß die Verseifung des Fettes vollendet ist. Man erhitzt noch kurze Zeit und spült die an den Wänden des Kolbens haftenden Teilchen durch wiederholtes Umschwenken des Kolbeninhaltes herab. Dann läßt man die flüssige Seife auf etwa 80—90° abkühlen und wägt

<sup>1)</sup> Ellinger, Journ. f. prakt. Chem. 44, 157 (1891).

Reichert, Zeitschr. anal. Chem. 18, 69 (1879).
 Meißl, Dinglers polyt. Journ. 233, 229 (1879).

<sup>4)</sup> Leffmann und Beam, Chem. Ztg. 1896, 607.

90 g Wasser von 80-90 hinzu. Meist entsteht sofort eine klare Seifenlösung, andernfalls bringt man die abgeschiedenen Seifenteile durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung. Man versetzt darauf die Seifenlösung mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (25 ccm Schwefelsäure im Liter enthaltend). Nunmehr wird der auf ein doppeltes Drahtnetz gesetzte Kolben sofort mittels eines schwanenhalsförmig gebogenen Glasrohres (von 20 cm Höhe und 6 mm lichter Weite), das an beiden Enden stark abgeschrägt ist, mit einem Kühler (Länge des vom Wasser umspülten Teiles nicht unter 50 cm) verbunden, und sodann werden genau 110 ccm Flüssigkeit abdestilliert (Destillationsdauer nicht über 1/2 Stunde). Das Destillat mischt man durch Schütteln, filtriert durch ein trocknes Diese werden nach Zusatz von 3 bis Filter und mißt 100 ccm ab. 4 Tropfen Phenolphthaleinlösung mit 1/10 Normalalkali titriert. Der Verbrauch wird durch Hinzuzählen des zehnten Teiles auf die Gesamtmenge des Destillats berechnet."

An der Hand seiner Resultate kam Reichert zu der Schlußfolgerung, daß zur Neutralisation der flüchtigen Säuren bei reiner Butter etwa 28 ccm ½ 100 Normalalkali erforderlich sind und da alle anderen Fette, mit Ausnahme des Kokosfettes, das eine Reichert-Meißlsche Zahlen (0,4—8,5) haben, wollte er eine Butter mit einer unter 28 liegenden Zahl als verfälscht betrachten. Aus den vielen tausend Untersuchungen von Butter geht mit Klarheit hervor, daß die Reichert-Meißlsche Zahl durchaus nicht so konstant ist, wie ursprünglich angenommen wurde, denn die Menge der flüchtigen Fettsäuren wird durch die Beschaffenheit des Fettes, durch die Laktation, die Jahreszeiten, Ranzidität der Butter, sowie durch die beim Schmelzen angewandten Methoden usw. erheblich beeinflußt. In nachstehender Tabelle folgt eine Zusammenstellung der von verschiedenen Autoren für die Butter gefundenen Reichert-Meißlschen-(Reichert-Wollny)-Zahlen (Lewkowitsch).

Reichert-Meißl-(Reichert-Wollny)-Zahlen des Butterfettes

	Zahl der Proben	cem ¹/10 norm. KOH	Autor
Deutschland		30,8	Reichert
		27,0-31,5	Meißl
		27,6-29,4	Reichardt
		2432,8	Sendtner
		2232	Thörner
Dezemb. 1898 bis Nov. 1899			
Maxima im Okt. bis Nov.	-	22,8-24,9	Vieth
Maxima im April bis Juni		29,1—31,3	23

Reichert-Meißl-(Reichert-Wollny)-Zahlen des Butterfettes (Fortsetzung)

	Zahl Prob		ccm ¹/ <sub>10</sub> norm. KOH	Autor
Deutschland				
Dezemb. 1899 bis Nov. 1900				
Maxima im Okt. bis Nov.		-	22,4-24,6	Vieth
Maxima im April bis Mai		-	29,9—31,0	"
-	1	3	1718,9	)
		3	19—19,9	
		8	20-20,9	
		28	2121,9	
		34	22-22,9	
Holland, während September,		64	23-23,9	
Oktober, November, De-	428	74	24-24,9	} van Rijn
zember		56	25—25,9	
		67	26-26,9	
		43	27—27,9	
		34	28-28,9	
		9	29-29,9	
TO 1.1		5	30—33	
Belgien	693		26-36,85	Wauters
	2		25—25,84	"
	1		24—24,96	"
	1	9	23,08—23,84	77
Dänemark	1	1	19,8—23	13
Maximum		- 19	90.0	
Minimum			20,0 33,0	
Rußland		- 13	33,0	
Minimum im Juli	_		25,7	Lewin
Maximum im Februar .	_		30,5	
Oktober bis Januar	16	1	<del>-</del>	"
Minimum im November .			21,89	Russisches Bakter.
Maximum im Januar		.	27,3	∫ Laboratorium
Minimum im April	74	.	20,4	Petersburgerstädt.
Maximum im Februar .		.	30,3	Laboratorium
Sibirien			,-	
Minimum		.	24,6	Lewin
Maximum im April	150	)	24,0	Russisches Bakter.
Maximum im August		.	30,7	} Laboratorium

Reichert-Meißl-(Reichert-Wollny)-Zahlen des Butterfettes (Fortsetzung)

	Zahl der Proben	ccm ¹/10 norm. KOH	Autor
Schweden	22 797	26,9—29,4 22,9—41,0	Vieth Nielson
Norwegen			
Nov. 1898 bis Dez. 1901	657		
Minimum im Juni	_	21,1	
Minimum im März		28,6	_
Maximum im August		31,2	_
Maximum im Januar		34,9	
Schweiz		28,1-31,1	Ambühl
Frankreich	_	29,26	Jean
Y (1)	28	26,1-30,6	Vieth
	39	26,9-30,8	,,
Amerika		27,36	Cornwall und Wallace
England		31,9	Muter
	(7	27,6-29,2	Vieth
0.0	7	22,5	1
	17	23,5	
	15	24,5	
	27	25,5	
	357 37	26,5	
	55   51	27,5	Thorpe
	78	28,8	
	56	29,5	
•	41	30,5	
ļ	18	31,3	
	[10]	32,6	
talien	178	26,1-31,4	Corbetta
	(	20,36	Spallanzani
		19,8	Spallanzani u. Pezz
		20,68	Vigna
Minimum	_ {	21,56	Maissen u. Rossi
		21,80	Besana
		22,55	Longi
		23,59	Sartori
Maximum	_ 1	30,14	Spallanzani u. Pezz

Aus diesem Zahlenmaterial geht hervor, daß die Reichert-Meißlschen Zahlen des Butterfettes in verschiedenen Ländern mit dem Wechsel der Jahresszeiten in erheblicher Weise Schwankungen unterworfen sind. Die Stallwärme scheint die Bildung der flüchtigen Fettsäuren zu begünstigen, es findet bei dem Übergang von der Weide- zur Stallfütterung eine Zunahme und umgekehrt, bei dem Übergang von der Stallfütterung zur Weidefütterung eine Abnahme der Reichert-Meißlzahl statt. Es ist daher nicht gut möglich, für die Reichert-Meißlzahl eine scharfe Grenze zu ziehen, jenseits der man mit Sicherheit auf eine Verfälschung schließen könnte. Vieth 1) beobachtete für das in 16 norddeutschen Molkereien 4 Jahre lang hergestellte Butterfett Schwankungen der Reichert-Meißlschen Zahl zwischen 19,9 und 31,6 und zwar ist diese in der Zeit vom Juni bis zum November niedriger, als in der übrigen Zeit des Jahres. Dieselben Beobachtungen sind auch in den nördlichen Provinzen Hollands gemacht worden. Butter, die im Oktober hergestellt wird, zeigt eine niedrigere Reichert-Meißlzahl, als Butter, die einerseits im September, und andererseits im November und Dezember fabriziert wird - die Ursachen dieser Abnahme sind den klimatischen Bedingungen zuzuschreiben. Dagegen zeigen die Butterfette aus den südlichen Provinzen Hollands, wo die Kühe fast während des ganzen Jahres in der Nacht eingestallt werden, kein derartiges Abfallen in der Menge der flüchtigen Fettsäuren. Van Rijn<sup>2</sup>) hat gefunden, daß von 428 Butterproben, von denen die Mehrzahl in den letzten vier Monaten des Jahres hergestellt worden waren, mehr als 50 % Reichert-Meißlzahlen unter 25 zeigten. Nach Rusche 3) schwankte die Reichert-Meißlzahl in ostpreußischer Butter in den Monaten September und Oktober zwischen 24,0 und 25,0 und sank zeitweise unter 24.

Einen erheblichen Einfluß auf die Menge der flüchtigen Fettsäuren übt auch das Futter aus. Spallanzani und Pizzi fanden, daß, wenn die Kühe Grasfutter erhalten, die Butter reich an flüchtigen Säuren ist, deren Menge beim Übergang zum Stallfutter abnimmt. Diese Beobachtung wurde von Swavings4) bestätigt.

Werden die Kühe mit Ölkuchen gefüttert, so findet eine beträchtliche Abnahme der Reichert-Meißlzahl des Butterfettes, da, wie gezeigt wurde, etwas Öl in das Milchfett übergeht. Lupton 5) und auch Morse 6) haben bei Fütterung mit Baumwollsamenkuchen eine Verringerung des Gehaltes des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren sowie eine Erhöhung des Schmelzpunktes konstatieren können. Die Untersuchungen von Soxhlet<sup>7</sup>) haben ergeben, daß bei Verfütterung fettreicher Nahrung

<sup>1)</sup> Vieth, Milch-Zeitung 12 (1901); 32, 209 (1907).

Van Rijn, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 125. 3) Rusche, Molkerei-Ztg. Hildesheim 21, 269 (1907).

Swavings, Landw. Versuchsstat. 39, 127 (1891). Lupton, Chem. Ztg. Rep. 1891, 195. Morse, Chem. Ztg. Rep. 1893, 79.

<sup>7)</sup> Soxhlet, Wochenbl. d. landw. Vereins in Bayern 1896, 717.

eine bedeutende Zunahme des Fettgehaltes der Milch stattfindet und das daraus hergestellte Butterfett einen außerordentlich niedrigen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren, die Reichert-Meißlsche Zahl von 15,7 aufweist — eine Zahl, die der Zahl in einem Gemenge von normaler Butter mit etwa 40 % Margarine entspricht. Eine noch niedrigere Zahl von 13,4 hat A. Mayer¹) bei einer Kuh beobachtet. Baumert und Falke haben nachgewiesen, daß beim Füttern der Kühe mit Ölkuchen Butterfette mit Reichert-Meißlzahlen erhalten werden, die einem künstlichen Gemische von Butterfett mit dem in den Kuchen enthaltenen Öl entsprechen. Eine Steigerung des Fettgehaltes der Milch, des Schmelzpunktes und der Jodzahl und zugleich ein Sinken der Reichert-Meißlschen Zahl bis zu 12,5 des aus dieser Milch hergestellten Butterfettes beobachteten Henriques und Hansen²) bei Verfütterung von Leinölemulsionen an zwei Kühe.

Die Wirkung der Laktation auf die Menge der flüchtigen Fettsäuren des Butterfettes hat Nilson studiert, wobei er fand, daß die Reichert-Meißlzahl von 33,44 im ersten Monate bis auf 25,42 im 14. Monat der Laktationsperiode sank. Auch aus Vieths<sup>3</sup>) Untersuchungen geht hervor, daß mit dem Vorschreiten der Laktationsperiode eine Abnahme der flüchtigen Fettsäuren verbunden ist; er fand im Butterfett, das am Ende der Laktation hergestellt wurde, die Reichert-Meißlzahl 21,7. Ein ähnliches Sinken der flüchtigen Fettsäuren wird auch beim Eintritt der Brunst und bei manchen Krankheiten beobachtet.

Das Ranzigwerden übt eine nicht sehr bedeutende Wirkung auf die Menge der flüchtigen Fettsäuren der Butter aus. Corbetta<sup>4</sup>) wies in Butterfett nach 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Monaten eine Abnahme der Reichert-Meißlzahl von 28,0 auf 26,3. Ähnliches Verhalten der ranzigen Butterfette haben auch Fischer, Virchow, Schweissinger beobachtet.

Nicht ohne Einfluß auf den Gehalt der Butter an flüchtigen Fettsäuren ist die Methode des Ausschmelzens. Planchon erwärmt eine Butter mit  $3.92\,^{0}/_{0}$  flüchtigen auf Buttersäure berechneten Fettsäuren zwei Stunden lang auf  $50\,^{0}$  C und fand  $4.17\,^{0}/_{0}$  Säuren, nach 24 stündigem Erwärmen stieg der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren bis auf  $4.80\,^{0}/_{0}$ .

Für den Nachweis von Verfälschungen im Butterfett hat sich das Verfahren von Reichert-Meißl als das beste erwiesen, obwohl man mit Hilfe der Reichert-Meißlzahl im allgemeinen erst einen Zusatz von 20 % fremder Fette mit Sicherheit erkennen kann. Aus nachstehender Tabelle ist ersichtlich, daß eine Verfälschung mit Oleomargarin-Kokosnußöl-Gemisch, die nach keiner anderen Methode erkannt werden kann, mit Hilfe der Reichert-Meißlzahl sehr leicht nachgewiesen wird.

<sup>1)</sup> A. Mayer, Landw. Versuchsstat. 41, 15 (1892).

Henriques und Hansen, Chem. Centralbl. 1899.

<sup>8)</sup> Vieth, l. c.

<sup>4)</sup> Corbetta, Chem. Ztg. 1890, 406.

	1/10-Normal- KOH ccm	Autor
Kokosnußöl	7,0—7,8	Reichert Moore, Allen Muter
Margarine	2,6	Muter
Oleomargarin	0,8-0,9	Jean
Butterfett + 10 % Kokosnußöl	26,8	22
, 20 , ,	24,13	>>
" " 25 " "	24	Muter
, 50 , ,	18	77
, 75 , ,	12	27)
50 Teile Butterfett, 22,5 Teile Kokosnußöl		
und 27,5 Teile Margarine	17,4	Moore

Als Minimum für reines Butterfett wird in Deutschland 24, in Italien 20, in Schweden 23 angenommen. Nach dem Vorschlage von Delaite und anderen Autoren wird eine Butter mit einer unter 26 liegenden Reichert-Meißlzahl als anormal angesehen.

Aus der Reichert-Meißlschen Zahl läßt sich auch die Menge des zugesetzten fremden Fettes nach folgender Gleichung berechnen, wenn man der Rechnung nach Meißl den für 5 g gefundenen mittleren Wert von 28,78 zugrunde legt:

$$B = \frac{100 (n - b)}{28,78 - b},$$

wo n die zur Absättigung des Destillates von 5 g der Probe verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Normallauge, b die 5 g des zugesetzten Fettes entsprechende Anzahl Kubikzentimeter <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Normallauge bedeutet.

Flüchtige unlösliche Fettsäuren. "Neue Butterzahl"

Zum Nachweis von Kokosnußöl im Butterfett bedient man sich einer Methode, deren Prinzip darauf beruht, daß der Gehalt des Kokosnußöls an flüchtigen in Wasser löslichen Fettsäuren, die nach dem Reichertschen Verfahren erhalten werden, viel geringer, dagegen an flüchtigen, in Wasser unlöslichen Fettsäuren viel höher ist, als im Butterfett. Dieser Unterschied läßt sich auch bei einem Butterfett, das mit nur geringen Mengen von Kokosnußöl, etwa 5% verfälscht ist, erkennen. Dieses Prinzip wurde bereits von mehreren Autoren benutzt. Wauters¹) hat zuerst eine Methode zur Erkennung von Kokosnußöl in Butterfett angegeben, mittels der das Verhältnis der in Wasser lös-

<sup>1)</sup> Wauters, Bull. assoc. Belge chim. 15, 258 (1901).

lichen und unlöslichen flüchtigen Fettsäuren ermittelt werden kann. Nach dieser Methode stellte er fest, daß der Gehalt des Kokosnußöls an löslichen flüchtigen Fettsäuren 11,4 ccm, an unlöslichen flüchtigen Fettsäuren 15,4 ccm <sup>1</sup>/10-Normalkalilauge entsprachen, während zur Sättigung der in der Butter enthaltenen löslichen flüchtigen Säuren 27,9 ccm und der unlöslichen 0,9 ccm <sup>1</sup>/10-Normallauge erforderlich waren.

Reychler<sup>1</sup>) fand, daß bei reiner Butter auf 100 Moleküle der gesamten flüchtigen Fettsäuren 90 Moleküle, bei Kokosnußöl dagegen nur 32 Moleküle löslicher Fettsäuren kommen. Auch Hart und Vandam legten dieses Prinzip ihren Methoden zugrunde.

Polenske<sup>2</sup>) fand bei der Untersuchung von 31 Butterproben mit den Reichert-Meißlschen Zahlen zwischen 23,3 bis 30,1, daß die Menge <sup>1</sup>/10-Normalalkali, die zur Neutralisation der unlöslichen flüchtigen Fettsäuren verbraucht wurde, zwischen 1,5 und 3,0 schwankte, während bei 4 Kokosfettproben mit der Reichert-Meißlzahl 6,8 bis 7,7 für die Neutralisation 16,8 bis 17,8 ccm erforderlich waren. Die Anzahl Kubikzentimeter, die zur Neutralisation der unlöslichen flüchtigen Fettsäuren von 5 g Butter verbraucht werden, nennt Polenske "neue Butterzahl" (Polenskesche Zahl). Polenske macht darauf aufmerksam, daß man bereits bei der Destillation der flüchtigen Fettsäuren auf eine Verfälschung schließen kann; denn sind einem Butterfett 10 oder mehr Prozent Kokosnußöl beigemischt, so bleiben die unlöslichen Fettsäuren beim Erkalten des Destillates auf 15°C ölig und bilden dagegen eine halbfeste undurchsichtige Masse, wenn die Butter rein ist. Dies erklärt er durch den vorherrschenden Gehalt der flüchtigen Fettsäuren des Kokosnußöls an Kaprylsäure, während bei dem Butterfett die Kaprinsäure vorherrscht.

Bei der Ausführung der Methode muß man die geringsten Details genau berücksichtigen, auch die Maße des dabei zu verwendenden Apparates, um zu übereinstimmenden Resultaten gelangen zu können.

5 g filtrierten Butterfettes werden nach dem Leffmann-Beamschen Verfahren mit 20 g Glyzerin und 2 ccm Natronlauge (dargestellt aus gleichen Teilen Natronhydrat und Wasser) in einem 300 ccm fassenden Kolben durch Erhitzen über freier Flamme verseift. Die auf 80 bis 90°C abgekühlte Seifenlösung wird mit 90 ccm Wasser versetzt, auf dem Wasserbade bei 50°C erwärmt, wodurch eine klare farblose Lösung entstehen muß. Alte ranzige Fette geben eine braune Lösung; sie sind zu verwerfen. Die warme Seifenlösung wird zuerst mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (25 ccm konzentrierte Schwefelsäure im Liter) und etwas gepulvertem Bimsstein versetzt, der Kolben sofort mit dem Kühler verbunden und der Destillation unterworfen, wobei die Wärmezufuhr so reguliert werden muß, daß innerhalb 19-20 Minuten 110 ccm abdestilliert werden. Die Kühlung regelt man so, daß das Destillat

Reychler, Bull. Soc. Chim. (3) 25, 142 (1901).
 Polenske, Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1904, 545.

nicht bei einer 20-23°C übersteigenden Temperatur in den Kolben abtropft. Hat das Destillat die Marke 110 ccm erreicht, entfernt man die Vorlage und ersetzt sie durch einen Maßzylinder von 25 ccm Inhalt. Ohne vorher das Destillat zu schütteln, senkt man den Kolben fast vollständig in Wasser von 15°C so, daß sich die Marke etwa 3 ccm unter der Oberfläche des Kühlwassers befindet; nach etwa 5 Minuten bewegt man den Kolbenhals im Wasser nur so stark, daß die an der Oberfläche schwimmenden Öltropfen an die Wandungen des Halses gelangen. Nach etwa 10 Minuten kann man feststellen, ob die Fettsäuren eine feste oder halbfeste Masse, oder Öltropfen bilden. Hierauf wird der Kolbeninhalt durch 4-5 maliges Umkehren des verschlossenen Kolbens durchgemischt, wobei man heftiges Durchschütteln vermeidet, filtriert durch ein gut anliegendes Filter von 8 cm Durchmesser und titriert 100 ccm des Filtrates mit 1/10-Normalkalilauge, wodurch man die Reichert-Meißlzahl erhält. Nun wird das Filter dreimal mit je 15 ccm Wasser gewaschen, die nacheinander zum Spülen des Kühlrohrs, des Maßzylinders und des 110 ccm-Kolbens gedient haben. Dieselbe Manipulation wird in gleicher Weise dreimal mit je 15 ccm neutralisiertem, 90 prozentigem Alkohol gewaschen, wobei man die Waschflüssigkeit gut ablaufen läßt. bevor man das Filter aufs neue füllt. Die in den vereinigten alkoholischen Filtraten gelösten Fettsäuren werden mit <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Normalalkali titriert und man erhält die Polenskesche Zahl, resp. "Neue Butterzahl".

Nachstehende Tabelle bringt eine Anzahl der von Polenske gefundenen Werte für reine Butterfette und dieselben Butterfette mit Zusätzen von 10, 15 und 20% Kokosnußöl.

(Tabelle s. Seite 479.)

Das von Muntz und Coudon¹) vorgeschlagene modifizierte Verfahren beruht ebenfalls auf dem Prinzip der Feststellung des Verhältnisses zwischen den löslichen und unlöslichen flüchtigen Fettsäuren. Man schmilzt die Butterprobe bei 60°C ohne umzurühren, dekantiert, filtriert und bringt die noch flüssige Butter in 2-3 trockene Flaschen, die man geschlossen im Dunkeln bewahrt. Von dieser Butter werden 10 g mit 50 ccm konzentrierter Kalilauge unter 20 Minuten dauerndem Umrühren verseift und ebensolange bei 70-80°C stehen gelassen. Hierauf spült man die Seife mit 200 ccm destillierten Wassers in einen Destillationskolben über, erwärmt die Seifenflüssigkeit unter Schütteln, versetzt dann mit 30 ccm einer Phosphorsäurelösung vom spezifischen Gewicht 1,15 (1 Teil sirupöse Phosphorsäure in 2 Teilen Wasser) und evakuiert 15 Minuten lang in der Kälte, um die von der Phosphorsäure in Freiheit gesetzte Kohlensäure zu entfernen. Nun destilliert man unter Benutzung eines Fraktionieraufsatzes genau 200 ccm ab, was 11/2 Stunden dauern muß, läßt das Destillat 24 Stunden stehen, wodurch sich die unlöslichen Fettsäuren vollständig abscheiden und ein klares Filtrat erhalten wird. Hierauf filtriert man, wäscht mit wenig Wasser

<sup>1)</sup> Muntz und Coudon, Les corps gras ind. 30, 307 (1904).

Ballings against a		<del></del>	•		forderlich s		eutralisation	
	löslichen flüch- tigen Säuren (Reichert- Meißlsche Zahl)	unlöslichen flüch- tigen Säuren (Polenskesche Zahl)	löslichen flüch- tigen Säuren (Reichert- Meißische Zahl)	löslichen flüchtigen Säuren (Reichert-Meißlsche Zahl) unlöslichen flüchtigen Säuren (Polenskesche Zahl) löslichen flüchtigen Säuren (Reichert-		unlöslichen flüch- tigen Säuren (Polenskesche Zahl)	löslichen flüch- tigen Säuren (Reichert- Meißlsche Zahl)	unlöslichen flüch- tigen Säuren (Polenskesche Zahl)
Laure	Reine	Butter	mit 10% E	e Butter Kokosnußöl setzt	mit 15% B	Butter Lokosnußöl setzt	Dieselbe Butter mit 20% Kokosnußöl versetzt	
1	19,9	1,35	18,7	2,4	18,1	2,9	17,6	3,3
2	21,1	1,4	19,7	2,3	19,2	3,0	18,5	3,6
3	$22,\!5$	1,5	21,0	2,5	20,4	2,9	19,8	3,5
4	23,3	1,6	22,0	2,5	21,5	3,1	21,0	3,7
5	$23,\!4$	1,5	22,3	2,4	21,7	3,1	21,2	3,7
6	23,6	1,7	22,5	2,5	21,9	3,3	21,4	4,0
7	$24,\!5$	1,6	23,3	2,5	22,4	3,1	21,7	3,7
8	24,7	1,7	23,8	2,9	22,9	3,5	22,1	3,9
9	24,8	1,7	23,5	2,7	22,7	3,2		
10	24,8	1,6	23,4	2,5	22,8	3,0	$22,\!1$	3,6
11	25,0	1,8	23,0	2,7	23,3	3,1	21,8	3,6
12	25,1	1,6	23,5	$^{2,5}$	23,1	3,0	22,5	3,8
13	25,2	1,6	23,4	$^{2,6}$	22,9	3,0	22,3	3,7
14	25,2	1,8	24,0	2,9	23,5	3,5	22,6	4,1
15	25,4	1,9	24,2	3,0	23,7	3,6	22,6	4,1
16	25,6	1,7	24,1	2,7	23,3	3,1	22,7	3,7
17	25,4	1,7	23,8	2,6	23,0	3,1		
18	26,2	1,9	25,0	3,1	24,2	3,6	23,6	4,0
19	26,5	1,9	25,0	2,9	24,1	3,5	23,2	4,1
20	26,6	1,8	25,4	2,9	24,6	3,3	23,9	3,8
21	26,7	2,0	25,2	3,2	24,5	3,6	23,7	$^{4,2}$
22	26,8	2,0	24,8	3,0	24,2	3,4	23,5	4,0
23	26,9	2,1	25,2	2,9	24,1	3,6	23,2	$4,\!2$
24	26,9	1,9	24,9	2,9	24,0	3,3	23,3	<b>4</b> ,0
25	27,5	1,9	25,7	2,7	24,9	3,3	24,0	3,9
26 27	27,8	2,2	26,0	3,1	25,0	3,7		
	28,2	2,3	26,1	3,1	25,1	3,8	24,5	4,4
28	28,4	2,3	26,5	3,5	25,7	4,0	25,1	4,5
29	28,8	2,2	26,8	3,3	26,0	3,9		_
30   31	28,8	2,5	27,1	3,5	26,3	4,0	25,4	4,7
32	29,4	2,6	27,6	3,8	26,9	4,2		
33	29,6	2,8	27,5	3,8	26,2	4,2	25,5	4,9
34	29,5	2,5	27,4	3,5	26,6	4,1	25,4	4,7
941	30,1	3,0	27,8	3,8	26,9	4,4	26,2	5,0

nach und titriert mit Kalkwasser oder Kalilauge unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator. Ferner vereinigt man die unlöslichen flüchtigen Fettsäuren dadurch, daß man die als Vorlage dienenden Kolben, das Filter und den Kühler mit Alkohol ausspült. Die so erhaltene Lösung wird mit derselben Titrierflüssigkeit titriert. Das Verhältnis

$$\frac{\text{Unl\"osliche S\"auren}}{\text{L\"osliche S\"auren}} \times 100$$

wird als Maß für die Reinheit der Butter, bei Verdacht für Verfälschung betrachtet. Es ist nicht nötig, den Titer des Kalkwassers oder der Kalilauge zu kennen, denn es genügt, die bei den beiden Titrationen verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter miteinander in Proportion zu setzen. Sind a resp. b ccm verbraucht worden, so gestaltet sich obige Formel

 $100 \frac{a}{h}$ .

Nach Muntz und Coudon schwankt dieser Wert für reine Butter zwischen 10 und 15, nach Vuaflart¹) zwischen 5,3 und 18,8; für Kokosöl variiert der Wert zwischen 250 und 314,7. Jean²) fand, daß eine Butter, gemischt mit  $4.5\,^{\circ}/_{\circ}$  "Vegetaline" und  $10.5\,^{\circ}/_{\circ}$  Margarine,  $1.07\,^{\circ}/_{\circ}$  unlösliche Fettsäuren und die "Verhältniszahl" 23,4 gab.

Anstatt das Destillat vor dem Filtrieren stehen zu lassen, schüttelt Robin dieses mit einer erbsengroßen Menge Kaolin oder besser Talk 15—20 Sekunden lang durch und erhält so ein klares Filtrat.

Zum Nachweis von Kokosnußöl im Butterfett schlug Jensen vor, die Löslichkeit der Silbersalze der flüchtigen gelösten Fettsäuren zu benutzen. Er machte die Beobachtung, daß das Kokosfett einen höheren Gehalt an schwerflüchtigen Fettsäuren enthält als Butter. Die Methode erfuhr dann von Wissmann und Reijst³) eine Modifikation und wird in dieser Form ausgeführt. Diese Autoren verstehen unter Silberzahl die Anzahl Kubikzentimeter ¹/10-Normalsilbernitratlösung, die zur Ausfällung der im Destillat der Reichert-Meißlschen Zahl enthaltenen, durch Silbernitrat fällbaren Fettsäuren verbraucht werden (auf 5 g Butter bezogen).

Man bestimmt wie gewöhnlich die Reichert-Meißlsche Zahl, versetzt die titrierte Lösung mit 40 ccm ½10-Normalsilbernitratlösung, wodurch eine Fällung entsteht, die man abfiltriert und auswäscht, bis das Filtrat etwa 200 ccm erreicht. Zum Filtrat fügt man dann 50 ccm ½10-Normal-chlornatriumlösung und 2 Tropfen einer gesättigten Kaliumchromatlösung und titriert den Überschuß an Chlornatrium mit ½10-Normalsilbernitratlösung zurück. Die Differenz zwischen der Menge des insgesamt verbrauchten Silbernitrates und der des Chlornatriums, um ½10 vermehrt, bezeichnet man als "erste Silberzahl". Hierauf bestimmt man eine

Vuaflart, Rev. intern. falsific. 19, 20 (1906).
 Jean, Les corps gras ind. 31, 242 (1905).

Wissmann und Reijst, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. 1906, 267.

zweite Reichert-Meißlsche Zahl in der Weise, daß man, sobald 100 ccm abdestilliert sind, 100 ccm Wasser in den Destillationskolben nachgießt und nochmals destilliert usw., bis man 300 ccm Destillat erhält, das die Gesamtmenge der Kaprylsäure enthält. 250 ccm von dem filtrierten Destillat werden unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator neutralisiert, wie bei der Bestimmung der Reichert-Meißlschen Zahl, und mit 40 ccm <sup>1</sup>/<sub>2</sub>-Normalsilbernitratlösung versetzt, wodurch eine Fällung entsteht, die abfiltriert und ausgewaschen wird, bis das Filtrat etwa 350 ccm beträgt, und verfährt wie vorhin. Die erhaltene Zahl um 1/5 vermehrt wird als "zweite Silberzahl" bezeichnet. Ist die zweite Silberzahl höher als die erste, so kann man auf die Anwesenheit von Kokosfett schließen. Da die im Kokosnußöl enthaltenen flüchtigen Fettsäuren in größerer Menge als in der Butter vorhanden sind und ganz unlösliche Silbersalze liefern, ist schon bei Zusatz von 5% Kokosnußöl die zweite Silberzahl größer als die erste, bei reiner Butter ebenso groß oder niedriger.

Barthel<sup>1</sup>) hält dieses Verfahren für sehr geeignet zum Nachweis von Kokosnußöl; man kann bereits einen Zusatz von 5% Kokosfett nachweisen. Nach Hodgson<sup>2</sup>) eignet sich diese Methode nur für qualitative Zwecke, für quantitative Bestimmungen ist die Jodzahl vorzuziehen. Dagegen sprechen die Nachprüfungen durch andere Autoren, wie Jean<sup>3</sup>), Lührig<sup>4</sup>), Swoboda<sup>5</sup>), Morgenstern und Wolbring<sup>6</sup>) zuungunsten dieser Methode.

Kaprylsäurezahl. Dons?) machte die Beobachtung, daß bei der Bestimmung der Reichert-Meißlschen Zahl in das Destillat von 110 ccm Buttersäure und Kapronsäure fast quantitativ übergehen, während Kaprylsäure unvollständig übergeht. Nach nochmaliger Destillation von 110 ccm findet man im Destillate ausschließlich Kaprylsäure, deren Menge durch Fällen mit Silbernitrat bestimmt werden kann. Bei reinem Butterfett sind die Mengen der Kaprylsäure im ersten und zweiten Destillate annähernd gleich groß und steigen mit zunehmender Reichert-Meißlscher Zahl. Bei Zusatz von Kokosnußöl steigt die erste "Kaprylsäurezahl" in stärkerem Maße als die zweite.

Dons<sup>8</sup>) hat das Verfahren derart modifiziert, daß nur eine Kaprylsäurezahl bestimmt wird.

<sup>1)</sup> Barthel, Chem. News 95, 121 (1907).

<sup>2)</sup> Hodgson, Methoden zur Untersuchung von Milch und Molkereiprodukten 1907, 185.

<sup>3)</sup> Jean, Annal. Chim. anal. appl. 11, 121 (1906).

<sup>4)</sup> Lührig, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 12, 588 (1906).

<sup>5)</sup> Swoboda, Ebenda 13, 15 (1907).

<sup>6)</sup> Morgenstern und Wolbring, Ebenda 13, 184.

Dons, Ebenda 14, 338 (1907). — Jensen, Ebenda 10, 265 (1905).
 Dons, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 15, 75 (1908).

Nichtflüchtige, wasserunlösliche Fettsäuren. Hehnerzahl

Zur Beurteilung des Butterfettes wird auch die Unlöslichkeit der freien Fettsäuren herangezogen. Hehner¹) fand, daß der Gehalt der Butterfette an unlöslichen Fettsäuren plus Unverseifbarem zwischen 86,5% und 87,5% schwankt, manchmal 88% erreicht; als Mittelzahl wird 87.5 angenommen. Bei der Bestimmung der Hehnerzahl im Butterfett muß auf das Waschen der Fettsäuren besonders geachtet werden, da manche Buttersorten beträchtliche Mengen von Laurinsäure enthalten, die sich in kochendem Wasser langsam lösen, so daß leicht zu hohe Werte erhalten werden. Bei der Trocknung der Fettsäuren können zwei Fehlerquellen auftreten, von denen die eine eine Gewichtszunahme, die andere eine Gewichtsabnahme verursacht; denn einerseits können etwa vorhandene stark ungesättigte Fettsäuren sich oxydieren, andererseits können geringe Mengen von Fettsäuren sich verflüchtigen. Henriques<sup>2</sup>) trocknet die Fettsäuren im Vakuumexsikkator bei Zimmertemperatur. Auf eine andere Fehlerquelle macht Mainsbrecq3) aufmerksam, indem er zeigt, daß man verschieden hohe Hehnerzahlen erhält, je nachdem man die zur Abscheidung der Fettsäuren angesäuerte Lösung verschieden lang erwärmt, und je nachdem man die Fettsäuren mehr oder weniger auswäscht. Er schlägt daher vor, die Lösung 1/2 Stunden unter Umrühren zu erwärmen und das Auswaschen der Fettsäuren dann abzubrechen, wenn 100 ccm Waschwasser nicht mehr als 0,2 ccm <sup>1</sup>/10-Normallauge zur Neutralisation verbrauchen.

Folgende Tabelle bringt die Grenzwerte für die Hehnerzahl, die von verschiedenen Autoren gefunden worden sind.

	Unlösliche Fettsäuren					
Autor	Unterer Grenzwert	Oberer Grenzwert %				
Bell	85,5	87,9				
Fleischmann und Vieth	85,79	89,73				
West-Knight		88,08				
Thorpe	87,7	90,10				

Ranzige Butter soll nach Fleischmann und Vieth genau dieselben Hehnerzahlen haben wie frische, was mit den von Bell gemachten Beobachtungen, nach denen die Hehnerzahl in ranzigem Butterfett größer ist als in frischem, in Widerspruch steht. Butterfette, deren Hehnerzahl über 90 liegt, werden als verfälscht, mit der Zahl 88—90 als zweifelhaft und mit einer unter 88 liegenden Zahl als echt betrachtet.

<sup>1)</sup> Hehner, Zeitschr. f. anal. Chem. 16, 145 (1877) u. 17, 287 (1878).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Henriques, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898, 169. <sup>8</sup>) Mainsbrecq, Bull. assoc. Belge chim. 12, 220 (1898).

Thorpe<sup>1</sup>) hat eine Reihe von Butterproben (357) untersucht und folgende Resultate gefunden:

Zahl der Proben	Butter- refrakto- meter bei 45 ° C	Reichert- Wollny- Zahl	Spezifisches Gewicht bei $\frac{37.8}{37.8}$ ° C	Verseifungs- zahl	Unlösliche Säuren	Mittleres Molekular- gewicht der unlöslichen Fettsäuren
7	42,0	22,5	0,9101	219,65	90,1	266,9
17	41,5	23,5	0,9104	221,39	89,7	265,5
15	41,5	24,5	0,9108	223,24	89,4	265,0
27	41,3	25,5	0,9110	223,41	89,3	264,2
37	41,0	26,5	0,9113	225,39	88,9	261,9
51	40,6	27,5	0,9114	226,75	88,7	261,7
78	40,1	28,8	0,9118	228,32	88,4	260,9
56	40,1	29,5	0,9120	229,91	88,3	259,6
41	39,9	30,5	0,9123	231,43	87,9	260,1
18	39,7	31,3	0,9125	232,30	87,9	258,0
10	39,4	32,6	0,9130	232,58	87,7	257,8

Juckenack und Pasternack analysierten reines und mit Kokosnußöl gemischtes Butterfett und fanden folgende Werte:

Butterfett	Reichert- Meißlsche Zahl	Ver- seifungs- zahl	Mittleres Molekular- gewicht der unlöslichen Fettsäuren	Anzahl ccm  n/10 KOH zur  Neutralisation der unlöslichen flüchtigen Fettsäuren
Reines	27,5	223,4	260,2	1,80
" mit 10°/₀ Kokosnußöl	25,3	226,9	254,1	2,85
$", "20^{0}/0 "$ .	24,1	$230,\!2$	249,0	4,30

# Ungesättigte Fettsäuren (Jodzahl)

Die Jodzahl bei tierischen Fetten ist außerordentlich großen Schwankungen unterworfen, sie ist daher auch bei der Untersuchung von Butterfett nur von geringer Bedeutung, weil die Menge der ungesättigten Fettsäuren in einem Butterfett in hohem Maße von der Art des mit der Nahrung zugeführten Fettes beeinflußt wird. Für das Jodadditionsvermögen zeigt das Butterfett eine niedrige Zahl, und zwar fanden:

v. Hübl						26 - 35,1	im	Mittel	31
Moore .						19,5— $38$			
Woll <sup>2</sup> ), 5	6 ]	Pro	bei	<b>a</b>		25,7—37,9	22	27	33,32

<sup>1)</sup> Thorpe, Journ. Chem. Soc. 1904, 254.

<sup>2)</sup> Woll, Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 532 (1888).

Williams <sup>1</sup> ),	30	Pr	obe	$\mathbf{n}$	32,2538,91	im	Mittel	35,24
Thörner <sup>2</sup> )	•	٠			2832			
Morse <sup>3</sup> ) .					24,244,8			

Welchen Einfluß die Nahrung auf die Menge der flüchtigen Fettsäuren im Butterfett haben kann, haben Henriques und Hansen in ihren Fütterungsversuchen mit Emulsionen von Leinöl gezeigt, indem sie Butterfette mit Jodzahlen bis zu 58 und in einem Falle sogar bis zu 70,4 erhielten. Aus den Versuchen von Gogitidse geht ebenfalls hervor, daß bei Leinölfütterung die Jodzahl des Butterfettes zunimmt und nach dem Übergang zur gewöhnlichen Fütterung langsam abnimmt. Bei Verfütterung von Emulsionen von Sesamöl und Mandelöl erhielten Baumert und Falke Butterfett mit den Jodzahlen 52,4 und 54,4, dagegen liefert die Kokosölfütterung ein Fett mit der Jodzahl 36,1. Eine interessante Beobachtung haben Farnsteiner und Karsch bei der Untersuchung von Butterfett, das von Kühen in den letzten Stadien der Laktationsperiode erhalten wurde; dieses Fett zeigte eine Jodzahl von 49,7.

Die meisten zur Verfälschung des Butterfettes verwendeten Fette zeigen für das Jodadditionsvermögen einen höheren Wert, wie z.B. Oleomargarin 44—55, Rindertalg 35—48, Schweinefett 46—77, Sesamöl 103—115, Erdnußöl 83—105, Baumwollsamenöl 107—117, Kokosnußöl dagegen nur 10—18.

# Verseifungszahl (Köttstorfersche Zahl)

Im Butterfett finden sich neben einer relativ großen Menge niedrigmolekularer Fettsäuren (Buttersäure, Kapronsäure) erhebliche Mengen hochmolekularer Säuren, während die ersteren in den übrigen tierischen Fetten fast fehlen. Die Verseifungszahl dieser Fette ist demnach viel geringer, als die des Butterfettes, und man kann auf Grund dieser Zahl Schlüsse auf die Beschaffenheit des zu untersuchenden Butterfettes ziehen.

Köttstorfer fand, daß 1 g Butterfett zur Verseifung 221,52 bis 232,4 mg Kalkhydrat erfordert und nahm daraus die mittlere Verseifungszahl zu 227 an. Seyda und Woy fanden von 185 Butterproben in

7	Proben	eine	Verseifungszahl	von	221,5-223
13	77	77	"	22	223 - 225
13	17	**	17	22	225-226
28	12	"	27	"	226-228
39	19	77	"	39	228 - 230
<b>52</b>	19	"	"	"	230-233
33	11	••	44	über	233

<sup>1)</sup> Williams, The Analyst 14, 104 (1889).

<sup>2)</sup> Thörner, Chem. Ztg. 1894, 1154.

<sup>3)</sup> Morse, Ibid Rep. 79 (1893).

In den von Fischer analysierten 123 Butterproben hat sich für die Verseifungszahl ein Minimum von 220 und ein Maximum von 245 ergeben.

Die Verseifungszahlen für die zur Verfälschung des Butterfettes verwendeten Fette sind folgende:

Oleomargarin			192-200	Sesamöl		187—195
Rindertalg			193—200	Baumwollsamenöl		191—198
Schweinefett	•		195-200	Palmkernöl		241 - 255
Erdnußöl .			186 - 197	Kokosnußöl		246 - 268

Eine richtige Verseifungszahl ist für sich allein kein Beweis für die Reinheit eines Butterfettes, da es sehr leicht ist, Mischungen von Oleomargarin und Kokosnußöl von der mittleren Verseifungszahl 227 herzustellen. Die Verseifungszahl wird am besten durch die Reichert-Meißlzahl kontrolliert.

### Büffelmilchfett

Ujhelyi¹) stellte Untersuchungen an Milch von Büffelkühen während eines Jahres einmal im Monat an und fand zum größten Teil einen Fettgehalt von 9%, einmal sogar 11,6% und 4,6% Fett. Am niedrigsten war der Fettgehalt der Milch in den Monaten Oktober bis Dezember, am höchsten in den Monaten Mai und Juni. Die Büffelmilch zeigt im allgemeinen größere Schwankungen im Fettgehalt als die Kuhmilch. Aus den Untersuchungen verschiedener Autoren ergaben sich folgende Mittelwerte:

Нев .				6,7 % Fett
Pizzi .				7,95 " "
Fleischma				
Offner .				
Kirchner				
Strohmer				
Tormay				7,56 " "
König .				7,47 " "
Baintner				8,26 " "
				7,66 % Fett

Dieser Durchschnittswert stimmt mit dem von Ujhelyi aus 287 Proben erhaltenen 7,636 %0 und mit der Mittelzahl von. R. Windisch²) sehr gut überein.

<sup>1)</sup> Ujhelyi, Büffelmilchuntersuchungen auf Fettgehalt. Milch-Ztg. 1903, 529.

<sup>2)</sup> R. Windisch, Die Bestimmung des Fettgehaltes in der Büffelmilch. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 7, 398 (1904).

Physikalische und chemische Konstanten des Büffelmilchfettes

Spezifisches Gewicht bei 100°C	Erstarrungs- punkt °C	Schmelz- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Autor
	29	38				26,2	Pizzi¹)
0,8692	19,8	31,3	229,0 222,4	36,75	88,19	34,2 30,4	Petkow <sup>2</sup> ) Strohmer

## Ziegenbutter

Die Ziegenmilch enthält nach den Analysen von Ujhelyi³) 3,82 bis  $4,62\,^{\circ}/_{\circ}$ , im Mittel  $4,01\,^{\circ}/_{\circ}$  Fett. Bei altmelkenden Ziegen steigt der Fettgehalt auf  $5,4-6,5\,^{\circ}/_{\circ}$ . P. Buttenberg und F. Tetzner⁴) fanden in der Morgenmilch  $2,1-4,4\,^{\circ}/_{\circ}$ , im Mittel  $3,15\,^{\circ}/_{\circ}$  Fett, in der Abendmilch  $2,3-5,33\,^{\circ}/_{\circ}$ , im Durchschnitt  $3,77\,^{\circ}/_{\circ}$  Fett. Die Untersuchungen von J. Nerking und E. Haensel⁵) ergaben einen Fettgehalt von 3,3200 bis  $4,7050\,^{\circ}/_{\circ}$ , im Mittel aus 11 Proben  $4,0963\,^{\circ}/_{\circ}$  Fett und einen Lecithingehalt von  $0,0488\,^{\circ}/_{\circ}$ .

Physikalische und chemische Konstanten der Ziegenbutter

	zifisches ewicht	• Erstarrungs-	Schmelz- O punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	. Reichert- Meißlsche Zahl	Brechungsindex	Autor
 15 100	 0,9312 <sub>\</sub> 0,8669 <sup>\}</sup>	31 24,31	36,5 27 bis 38,5	 221,6	— 30,4 bis 34,6	— 86,5bis 87,3	28,6 23,1 bis 25,4	 1,4569	Pizzi Solberg

A. Einecke<sup>6</sup>) fand in seinen Fütterungsversuchen mit Gruppen aus 2—4 Ziegen mit einer Emulsion von Rapssamenöl oder Kokosnußöl oder Leinsamenöl, daß sich kein spezifischer Einfluß des Nahrungsfettes auf den Fettgehalt der Milch zeigte. Die Fettmenge wurde im allgemeinen durch Rapssamenöl und Leinsamenöl etwas vermehrt. Dagegen

<sup>1)</sup> Pizzi, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 4, 826 (1901).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Petkow, Staz. sperim. agrar. ital. 26, 615 (1894).

<sup>3)</sup> Ujhelyi, Milch-Ztg. 1905, 403.

<sup>4)</sup> P. Buttenberg und F. Tetzner, Ein Beitrag zur Kenntnis der Ziegenmilch. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 7, 270 (1904).

<sup>5)</sup> J. Nerking und E. Haensel, Lecithingehalt der Milch. Biochem. Zeitschr. 13, 339 (1908).

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>) A. Einecke, Beziehungen zwischen Nahrungsfett, Kürperfett und Milchfett. Mitt. Landw. Inst., Univ. Breslau 2, 559 (1905).

zeigte sich ein spezifischer Einfluß des Futterfettes auf die chemische Zusammensetzung des Milchfettes. Rapssamenöl und Leinsamenöl erniedrigen die Köttstorfer- und Reichert-Meißlsche Zahl und erhöhen die Hübl- und Refraktometerzahl. Kokosnußöl erhöhte in einem Versuche die Köttstorferzahl, erniedrigte dagegen die Reichert-Meißl-, Hübl- und Refraktometerzahl. Der Schmelzpunkt wurde durch Rapssamenöl und Kokosnußöl etwas erniedrigt, mehr durch Leinöl. Während die Jodzahl des Butterfettes durch die Fettfütterung erhöht worden war, wurde sie im Körperfett erniedrigt.

Das Ziegenkolostrum enthält nach M. Siegfried¹) 14,70% Fett. Das Fett unterscheidet sich kaum vom Milchfett; nur die Polenskesche Zahl ist beträchtlich höher. An ätherlöslichen Substanzen wurden ferner isoliert: Cholesterin 0,042% und Lecithin 0,091% auf das Kolostrum bezogen.

## Schafbutterfett

Auch die Schafmilch unterscheidet sich von der Kuhmilch durch ihren höheren Fettgehalt, der nach Trillat und Forestier<sup>2</sup>) 6,98 bis  $7,40\,^{\circ}/_{0}$  und nach J. Nerking und E. Haensel 6,0132—9,8179 $^{\circ}/_{0}$ , im Mittel von 4 Analysen 7,8742 $^{\circ}/_{0}$  beträgt (l. c.).

Physikalische und chemische Konstanten des Schafbutterfettes

Spezifisches Gewicht bei 100°C	Er S starrungs- punkt	o Schmelz- O punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- MeißlscheZahl	Refrakto- meterzahl bei 40° C	Autor
0,8693			227,8	35,14	88,5	26,7	44,4	Petkow
_	12	29-30		_		32,9	_	Pizzi

Bei der Fütterung von Leinöl an Schafe fand Gogitidse<sup>3</sup>) ein sofortiges Ansteigen der Jodzahl des Milchfettes, zuweilen bis auf das Doppelte. Während der Fütterung hält sich die Jodzahl auf einer gewissen Höhe, um nach dem Aussetzen der Fütterung verhältnismäßig langsam und stufenweise abzufallen. Das Steigen der Jodzahl des Milchfettes weist auf eine Zunahme der in demselben enthaltenen ungesättigten Fettsäuren; von solchen ist im Milchfette nur Oleinsäure normalerweise bis zu 49,1% vorhanden. Auf eine Vermehrung der Ölsäure läßt aber die Verfütterung von Leinöl deswegen nicht schließen,

<sup>1)</sup> M. Siegfried, Über die Untersuchung von Ziegenkolostrum. Milchwirtsch. Zentrbl. 2 (1906).

<sup>2)</sup> Trillat und Forestier, Compt. rend. 134, 1517 (1902).

<sup>9)</sup> Gogitidse, Vom Übergang des Nahrungsfettes in die Milch. Zeitschr f. Biol. 45, 343 (1909).

weil die Jodzahl eine solche Höhe (99.66) erreicht, daß sie, wenn das gesamte Milchfett aus reiner Ölsäure bestehen würde, diese Zahl nicht erreichen könnte, und Gogitidse nahm daher das Auftreten von stärker ungesättigten Säuren. Leinölsäure und Linolensäure, in der Milch der Schafe an. Er berechnet einen Gehalt von 33% Leinölbestandteilen im In dem Depotfett werden diese Leinölbestandteile längere Milchfett. Zeit zurückgehalten. Das Milchfett sättigt sich viel schneller mit dem zugeführten Nahrungsfett als das Depotfett. Es muß also das Nahrungsfett nicht nur durch die Fettdepots, sondern in noch viel höherem Grade direkt in die Milch übergehen.

## Franenmilchfett

Der Fettgehalt der Frauenmilch ist sehr großen Schwankungen unterworfen. In folgender Tabelle sind die von verschiedenen Autoren gefundenen Werte in Prozenten der natürlichen Milch zusammengestellt.

J. F. Simon 1)	Vernois und Becquerel*)	Joly und Filhol®)	Ch. M. Tidy*)	Biel <sup>6</sup> )	Gerber®)	Doyère ")	Christenn 8)	Mendes de Leon <sup>9</sup> )	Szalardi 10)	Söldner und Camerer <sup>11</sup> )	Glikin 18)	Irtl 18)	J. Nerking und E. Haensel 14)	E. Pfeiffer 16)
2,53	2,67	4,75	5,37	3,81	3,30	3,80	4,32	3,9	3,38	3,28	5,78	3,74	4,95	3,04

<sup>1)</sup> J. F. Simon, Handbuch d. angewandten mediz. Chemie. 2. Teil 1842.

4) Ch. M. Tidy, Clinical lectures and reports of the London hospital IV 1867 bis 1868, 77.

6) Gerber, Chemisch-physikalische Analyse der verschiedenen Milcharten und Kindermehle 1880.

7) Doyère, Annales de l'institut agronomique 1855.

10) Szalardi, Gýogýaszat 1891.

<sup>12</sup>) Nicht publiziert. Mischmilch von 8 Ammen. <sup>18</sup>) Irtl, Archiv f. Gynäkologie 50, 368 (1896).

Yernois und Becquerel, Du lait chez la femme dans l'état de santé et dans l'état de maladie. - Annales d'Hygiène publique.

<sup>5)</sup> Joly und Filhol, Memoires des concours et des savants étrangers publiès par l'académie royale de médecine de Belgique 1855, 3.

<sup>5)</sup> Biel, Untersuchungen über den Kumys und den Stoffwechsel während des Kumyskur 1874.

<sup>8)</sup> Christenn, Vergleichende Untersuchungen über die gegenwärtigen Methoden der Untersuchung der Milch. Dissertation. Erlangen 1871.
9) Mendes de Leon, Zeitschr. f. Biologie 17, 501 (1881).

ii) Söldner und Camerer, Zeitschr. f. Biol. 36, 280 (1898).

<sup>14)</sup> J. Nerking und E. Haensel, Über den Lecithingehalt der Milch. Biochem. Zeitschr. 13, 353 (1908).

<sup>15)</sup> E. Pfeiffer, Jahrb. f. Kinderheilkunde u. physische Erziehung 20, 372 (1883).

Über den wechselnden Gehalt der Frauenmilch während der Laktation liegen folgende Untersuchungen vor:

E. Pfeiff	er	Camerer u. S	Söldner	Schloßman	n	Reyhe	r
Monat der Laktation	Fett %	Tag der Laktation	Fett %	Tag seit der Entbindung	Fett %	Tag der Laktation	Fett
1	2,702	5—6	3,26	9—10	4,23	115	4,59
2	3,077	8—11	3,11	1120	4,63	116	4,59
3	2,260	2040	3,91	21,30	4,53	170	4,76
4	4,030	60140	3,31	31,40	5,00	186	4,98
5	5,257	170 u. später	3,20	4150	5,41	208	5,98
6	2,628	_		51-60	4,62	214	5,00
7	3,271			6170	4,69	221	5,58
8	3,875			71-80		225	5,60
9	2,414			81—90	5,39		
10	4,285			91—100			
11	3,347			101—110			
12	4,051			111-120	5,10		
13	2,699			121—130	0,10		
	_		_	131—140			
4				$ \left\{ \begin{array}{c} 141 - 150 \\ 151 - 160 \\ 161 - 170 \\ 171 - 180 \\ 181 - 190 \\ 181 - 190 \end{array} \right. $	4,02 bezw. 4,74		
_		_	_	191—200 / 201—210	5,55		

Die Ursache der großen Differenzen im Fettgehalte der Frauenmilch, die sich bei verschiedenen Autoren ergeben, führt P. Reyher¹) auf eine fehlerhafte Milchentnahme für die Analyse zurück. Der Fettgehalt der Milch wechselt vor und nach dem Anlegen des Kindes sehr beträchtlich, von 0,94—6,6% oder 0,55—6,55%. Den wirklichen Durchschnittsgehalt an Fett kann man somit nur dann ermitteln, wenn man bei jeder einzelnen innerhalb 24 Stunden dem Säugling dargereichten Brustmahlzeit genau die gleiche Menge Milch vor und nach Ansetzen entnimmt und diese Mischmilch analysiert. Analysen der Milch, die aus je 24 Einzelproben — 6 Mahlzeiten, beide Brustdrüsen — bestand, ergaben für die Zeit des 115. bis 187. Tages der Laktation einen wenig schwankenden Fettgehalt von 4,28—4,98, später als die Sekretion zu

<sup>1)</sup> P. Reyher, Über den Fettgehalt der Frauenmilch. Jahrb. f. Kinderheilkunde 61, 601 (1905).

versagen	begann,	war d	er	Fettgehalt	höher,	von	4,9-5,980/0	am	208.
bis 225.	Tag der l	Laktati	on.	•					

Pfeiffer und später Irtl stellten fest, welchen Einfluß das Alter und die Geburtenzahl auf den Fettgehalt der Milch ausüben.

Bei Frauen von:	Pfeiffer	Irtl
16 bis 20 Jahren beträgt der Fettgehalt der		
Milch im Mittel		$3,37^{0}/_{0}$
20 bis 30 Jahren beträgt der Fettgehalt der		
Milch im Mittel	$3,228^{0}/_{0}$	3,86°/0
30 bis 40 Jahren beträgt der Fettgehalt der		
Milch im Mittel	$2,915^{0}/_{0}$	$3,50^{0}/_{0}$
Bei Erstgebärenden beträgt der Fettgehalt der		
Milch im Mittel	3,195%	
Bei Mehrgebärenden beträgt der Fettgehalt der		
Milch im Mittel	$3,358^{\circ}/_{0}$	

Der Einfluß der Nahrung auf den Fettgehalt der Frauenmilch geht aus den Untersuchungen von Vernois, Becquerel (l. c) und Decaisne<sup>1</sup>) hervor:

Bei sehr schlechter Kost beträgt der Fettgehalt der	
Frauenmilch im Mittel	$1,88^{0}/_{0}$
Bei ärmlicher Kost beträgt der Fettgehalt der Frauen-	
milch im Mittel	$2,98{}^{0}/_{0}$
Bei sehr guter Kost beträgt der Fettgehalt der Frauen-	
milch im Mittel	$4,35^{0}/_{0}$
Bei reichlicher Kost beträgt der Fettgehalt der Frauen-	
milch im Mittel	$4.46^{\circ}/_{\circ}$

Über die Zusammensetzung des Fettes der Frauenmilch geben uns die Untersuchungen von Laves<sup>2</sup>) manchen Aufschluß. Er fand in einem Frauenmilchfett

Gesamtfettsäuren	$95,1^{0}/_{0}$
Flüchtige Fettsäuren	$1,4^{0}/_{0}$
Wasserlösliche Säuren	$1,9^{0}/o$
Ungesättigte Fettsäuren	$49,4^{0}/_{0}$
Mittleres Molekulargewicht der wasser-	
löslichen, nichtflüssigen Fettsäuren war	265.

Die flüchtigen Säuren enthalten außer Spuren von Buttersäuren Kapron-, Kapryl- und Kaprinsäure in annähernd gleichen Mengen. Unter den nichtflüchtigen, unlöslichen Fettsäuren befindet sich außer der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure noch eine Säure von niedrigerem Mole-

<sup>1)</sup> Decaisne, Compt. rend. 123, 128 (1871).

Laves, Untersuchung des Fettes der Frauenmilch. Zeitschr. f. physiol. Chem.
 39, 367 (1894).

kulargewicht, wahrscheinlich Myristinsäure. Der Schmelzpunkt dieser Fettsäuren liegt zwischen 37—39°C; der Schmelzpunkt des Fettes selbst bei 30—31°C.

W. Ruppel<sup>1</sup>) isolierte aus Frauenmilchfett folgende Fettsäuren:

Buttersäure Palmitinsäure
Kapronsäure Stearinsäure
Kaprinsäure Ölsäure
Myristinsäure (Glyzerin)

Das Frauenmilchfett ist somit im Vergleiche mit anderen Milchfetten verhältnismäßig arm an flüchtigen Fettsäuren. Die nichtflüchtigen Fettsäuren bestehen, wie bereits erwähnt, zur Hälfte aus Ölsäure, während in den nicht flüchtigen festen Säuren Myristinsäure und Palmitinsäure gegenüber der Stearinsäure vorherrschen.

Physikalische und chemische Konstanten des Frauenmilchfettes

Spe G bei ° C	ezifisches tewicht	Er- S starrungt- punkt	o Schmelz- O punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Hehnerzahl	Un- verseifbares	Autor
100 15	0,870 0,9660	20,2	— 34	218,4 —	43,4 —	15,8	89,2 —	4,68	Sauvaitre W. Ruppel

An der Hand der Ergebnisse seiner an pflanzen- und fleischfressenden Tieren angestellten Versuche setzte Gogitidse<sup>2</sup>) voraus, daß die Zusammensetzung des Frauenmilchfettes sich unter dem Einfluß des Nahrungsfettes ändern müsse. Zu diesem Zwecke verabreichte er an 3 Ammen Hanföl und Leinöl und bestimmte die Jodzahl in dem Milchfette, die durch den beträchtlichen Gehalt der verabreichten Öle an Glyzeriden ungesättigter Fettsäuren erheblich zugenommen hat, wie aus folgendem Versuch ersichtlich ist.

Tag		Jodzahl des Milchfettes
1 2 3 4 5	\begin{cases} Vorperiode \\ 30 g Leinöl \\ 25 g " \end{cases}	 68,70 66,40 64,83 62,74 66,35 71,97

W. Ruppel, Über die Fette der Frauenmilch. Zeitschr. f. Biol. 31, 1 (1895).
 Gogitidse, Der Übergang des Nahrungsfettes in die Milch. Zeitschr. f. Biol. 46, 403 (1905).

Durch diese Versuche wird wahrscheinlich gemacht, daß auch Frauenmilchfett unter dem Einfluß von sogar verhältnismäßig geringen Mengen fremden, den Speisen zugesetzten Fettes in seiner Qualität verändert werden kann.

Den Übergang des Nahrungsfettes in das Frauenmilchfett bestätigt auch Engel<sup>1</sup>) in seinen Untersuchungen.

Über den Fettgehalt des Kolostrums liegen folgende Werte vor:

Winterstein und Strickler			$2,40^{-0}/_{0}$
Simon			5,0 °/o
Tidy			$5,781^{0}/_{0}$
Clemm, 17 Tage vor der Entbine	dung		$3,024^{0}/_{0}$
9 , , , ,	-		$2.347^{0/0}$

Die Jodzahl des Kolostralfettes ist nach Eichelberg<sup>2</sup>) viel höher als die des Frauenmilchfettes:

Kolostralfett . . . 60 Milchfett . . . 40-50

Zwischen Milchfett und Körperfett besteht beim Menschen und verschiedenen Tieren der Unterschied, daß das Jodaufnahmevermögen des Körperfettes größer ist, wobei ein Zusammenhang zwischen beiden Fettarten nur insofern besteht, als einer höheren Jodzahl des Körperfettes auch eine solche des Milchfettes entspricht. Engel³) schließt daraus, daß das Milchfett vom Körperfett zwar abhängig, aber nicht mit ihm identisch ist. Dagegen zeigt sich beim Vergleich der Jodzahlen vom Kolostralfett und vom Körperfett, insbesondere beim Menschen, eine derartige Übereinstimmung, daß man diese beiden für identisch erklären kann. Die Verschiedenheit zwischen dem Fett des Kolostrums und dem der Milch läßt sich nicht auf Nahrungseinflüsse zurückführen, sondern beruht wohl darauf, daß mit zunehmender Sekretion zum Aufbau des Milchfettes auch Nahrungsfett verwendet werde; letzteres soll mit seiner niedrigen Jodzahl auch die des Milchfettes herabdrücken. Bei abnehmender Sekretion steigt bei der Frau die Jodzahl der Milch an.

### Eselsmilchfett

Die Eselsmilch zeichnet sich durch ihre auffallende Armut an Fett. Die Analysenbefunde einzelner Autoren weichen jedoch sehr voneinander ab. Während Wagner an der Hand von 392 Proben Eselsmilch zu einem Maximum von 0,7 % und zu einem Durchschnitt von

<sup>1)</sup> Engel, Über das Fett in der Frauenmilch. Zeitschr. f. physiol. Chem. 44, 353 (1906).

<sup>2)</sup> Eichelberg, Arch. f. Kinderheilkunde. 48, 1 (1907).

a) Engel, Über die Quellen des Milch- und Kolostralfettes usw. Arch. f. Kinderheilkunde 43, 204 (1906).

nur  $0.125\,^{\circ}/_{\circ}$  Fett gelangt, findet Ellenberger  $1.15\,^{\circ}/_{\circ}$  und J. Nerking und E. Haensel ein Minimum von  $0.5084\,^{\circ}/_{\circ}$ , ein Maximum von  $2.1580\,^{\circ}/_{\circ}$  und ein Mittel von  $1.1071\,^{\circ}/_{\circ}$ .

Die Reichert-Wollnyzahl beträgt nach der Bestimmung von Pizzi 13,1.

## Renntiermilchfett

Physikalische und chemische Konstanten des Renntiermilchfettes

	ezifisches ewicht	Er- starrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Hehner- zahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Brechungs- index	Autor
15 100	0,9428 0,8640	3439	37—42	219,2	25,1	86—89	31,4	1,4647	Solberg

### Kamelmilchfett

Das aus Kamelmilch gewonnene Fett ist gewöhnlich weiß oder grauweiß und von einem eigentümlichen Geruch. Die Milch enthält nach Barthes¹) Analysen (7) im Durchschnitt 5,38% Fett.

# Physikalische und chemische Konstanten des Kamelmilchfettes

Schmelz- punkt	Schmelz- punkt der Fettsäuren °C	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Flüchtige Säuren %	Feste Fett- säuren %	Oleo- refrakto- meter- zahl	Autor
38	47	208	55,10	8,6	88,29	20	Vamvakas <sup>2</sup> )

### Stutenmilchfett

Einen noch geringeren Fettgehalt als die Eselsmilch weist die Stutenmilch auf. Der Fettgehalt der Stutenmilch beträgt nach den Untersuchungen von J. Nerking und E. Haensel<sup>3</sup>) in minimo 0,1570 % und in maximo 0,2494 % Fett, im Mittel von 7 Analysen 0,1923 % Fett.

Pizzi fand für dieses Fett die Reichert-Meißlsche Zahl 11,2.

<sup>1)</sup> Barthe, Journ. Pharm. Chim. (6) 21, 386 (1905).

<sup>2)</sup> Vamvakas, Ann. chim. anal. appl. 10, 350 (1905).

<sup>8)</sup> J. Nerking und E. Haensel, l. c.

### Gamoosekuhbutter

Die Gamoosekuh vertritt in Ägypten die Stelle unserer Kuh. Die aus der Milch gewonnene Butter hat Richmond<sup>1</sup>) untersucht und fand folgende Zusammensetzung:

Hehnerzahl .	86,9-87,5	Reichert-Meißlsche Zahl	34,7-35
Verseifungszahl	220,4-231,7	Jodzahl	32 - 35

## Fett der Walfischmilch

Vorkommen. In der Milch des Walfisches.

Eigenschaften. Das Fett hat eine gelbe Farbe, die Konsistenz der Kuhbutter und einen tranigen Geruch.

Physikalische und chemische Konstanten des Fettes der Walfischmilch

Schmelz- punkt °C	Erstarrungs- punkt ° C	Reichert- Meißlsche Zahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Autor
32	21	1,6	195,0	95,9	Scheibe <sup>2</sup> )

# Reduzierte Fette

C. Paal und Karl Roth<sup>3</sup>) ist es gelungen, Fette resp. die darin enthaltenen Fettsäuren durch Einwirkung von gasförmigem Wasserstoff in Gegenwart geringer Mengen kolloidalen Palladiums zu reduzieren, wobei die in den pflanzlichen und tierischen Fetten enthaltenen ungesättigten Fettsäuren in gesättigte umgewandelt wurden und auf solche Weise zu tiefgreifenden Veränderungen der physikalischen Eigenschaften der neu entstandenen Produkte führten, die hochschmelzende, pulverisierbare, kristallinische Massen bildeten. Sie haben Rizinusöl, Olivenöl und Lebertran zu hydrogenisieren versucht, konnten aber keine vollständige Hydrierung bis zur Jodzahl Null erreichen; doch war die

<sup>1)</sup> Richmond, Chem. Ztg. 1891, 1794.

<sup>2)</sup> Scheibe, Chem. Revue d. Fett- u. Harz-Ind. 15, 288 (1902).

<sup>3)</sup> C. Paal und Karl Roth, Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe, Reduktion der Fette. Chem. Ber. 41, 2282 (1908); 42, 1541 (1909).

Menge der ungesättigten Glyzeride im hydrierten Rizinusöl mit der Jodzahl 0,65 außerordentlich gering. Das hydrierte Olivenöl zeigte die Jodzahl 9 d. h. 90% und beim reduzierten Lebertran mit der Jodzahl 3 d. h. 98% der darin enthaltenen Glyzeride der ungesättigten Säuren in gesättigte Ester überführt worden. Im weiteren Verfolg dieser Beobachtung versuchten Paal und Roth auch andere Fette und Öle zu hydrieren, gelangten aber auch hier sofort bis zu einer vollständigen Hydrogenisation bis zur Jodzahl nur ausnahmsweise. Eine vollständige Reduktion erreicht man, wenn man partiell hydrierte Fette einer nochmaligen Hydrogenisation unterwirft. Dabei muß noch die Tatsache besonders hervorgehoben werden, daß nicht nur die in den Fetten enthaltenen ungesättigten Glyzeride, sondern auch die in manchen Fetten vorhandenen unverseifbaren Bestandteile eine tiefgreifende Veränderung durch die Hydrierung erleiden. Aber nicht darin allein äußert sich die Veränderung der hydrierten Fette, auch die den natürlichen Ölen so eigentümlichen Farbenreaktionen schwächen bedeutend ab oder versagen vollständig; ebenfalls büßen die Öle auch andere von ihren Eigenschaften, wie z. B. verwandelt sich doch das sehr giftige Krotonöl durch vollständige Reduktion in einen absolut ungiftigen Talg. Auffallend ist ferner die außerordentliche Beständigkeit der hydrierten Fette; bei lange andauernden (1/2-1 Jahr) Aufbewahren bleiben sie unverändert und zeigen weder ranzigen Geschmack noch Geruch.

Die Reduktion der Ölsäure wird durch Einleiten von Wasserstoff in eine mit Palladium- oder Platinschwarz versetzte ätherische Lösung der Säure bewirkt. Unter Anwendung des von Paal und Amberger dargestellten kolloidalen Palladiums führt die Produktion zu Stearinsäure  $C_{18}H_{36}O_2$ . Gibt man zu einer wässerigen Lösung des Kaliumoleats ein Präparat mit  $61,16\,^{\circ}/_{0}$  Pd-Hydrosol (auf 0,5 S. 0,05 g Pd) und läßt in H-Atmosphäre stehen, so werden 37,2 ccm Wasserstoff absorbiert, während 39,4 theoretisch erforderlich sind. Die gebildete Stearinsäure isoliert man durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure und Auskochen des getrockneten Niederschlages mit Chloroform; nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Alkohol schmilzt die Substanz bei  $69,2\,^{\circ}$  C wie reine Stearinsäure. Wird die wässerige Lösung in der Wasserstoffatmosphäre geschüttelt, so verläuft die Absorption zu Beginn schneller.

Zur Darstellung hydrierter Fette dienten 2 Präparate von kolloidalem Palladium, deren Menge an Pd 46,1% resp. 61,7% betrug und sich gleich wirksam verhielten. Die Fette wurden in Form wässeriger Emulsionen angewendet, die durch Verreiben von 1 Teil Fett mit ½ Teil Gummi arabicum und ¾ Teilen Wasser hergestellt werden. Die festen Fette wurden zuerst in einer erwärmten Reibschale geschmolzen.

Die Reduktion der Fette wurde in einem von Paal und Gerum konstruierten mit einer Gasbürette verbundenen Schüttelrohr ausgeführt. Man füllt zuerst die Bürette und Schüttelrohr mit reinem Wasserstoff und saugt die Fett-Palladiummischung unter Vermeidung des Luftzutrittes in die Schüttelröhre ein. Die bei diesen Versuchen verwendete Hugerschoffsche Schüttelvorrichtung wurde mittels eines Fadens oder Drahtes mit dem oberen Ende einer der beiden seitlich angesetzten Röhren des Schüttelrohres verbunden, so daß es möglich war, dieses in schaukelnde Bewegung zu versetzen, während es in warmes Wasser eingetaucht war. War der Inhalt der Gasbürette verbraucht, so wurde sie wieder mit Wasserstoff gefüllt und neuerdings mit dem Schüttelrohr verbunden. Dieses Verfahren gestattete eine genaue Bestimmung des katalytisch verbrauchten Wasserstoffs. Hierbei zeigte sich, daß für die Hydrogenisation bei allen Fetten mehr Wasserstoff verbraucht wurde. als sich auf Grund der Jodzahl der betreffenden ursprünglichen Fette Es wurde wiederholt festgestellt, daß hydrierte Fette, die die nach der Jodzahl berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen hatten. noch positive, allerdings sehr geringe Jodzahlen zeigten. Da die Apparatur vollständig in Ordnung war, so läßt sich der Mehrverbrauch an Wasserstoff nur in dem Sinne deuten, daß neben der Hydrierung der ungesättigten Glyzeride noch tiefer greifende Reduktionsprozesse partiell stattfinden, wie z. B. Reduktion von Oxyfettsäureglyzeriden zu Fettsäureglyzeriden, der reduzierenden Spaltung der ungesättigten Glyzeride in Aldehyd und Alkohol.

# Pflanzliche Fette

## 1. Rizinusöl

Rizinusöl verwandelte sich nach der Hydrierung in eine weiße, harte pulverisierbare kristallinische Masse, die bei 78°C erweichte und bei 81°C klar geschmolzen war. Das Fett hatte den eigentümlichen, widerlichen Geschmack des ursprünglichen Öles fast vollständig verloren. Das Fett löste sich leicht in Schwefelkohlenstoff und heißem Chloroform, schwer auch in viel siedendem Alkohol und Äther. Die Jodzahl war Null, folglich hat eine vollständige Hydrogenisation stattgefunden.

### 2. Krotonöl

Das reduzierte Krotonöl wird als rötlichbrauner, harter Talg erhalten, der bei 40°C zu sintern begann, bei 49—51°C schmolz und die Jodzahl Null zeigte. Es löste sich leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform; die Löslichkeit in Alkohol hat sich vermindert, im Vergleich zum ursprünglichen Öle, das sich im doppelten Volumen Alkohol löst. Beim Erkalten trübte sich die alkoholische Lösung des hydrierten Krotonöles und erstarrte nach einiger Zeit zu einem Magma von radialfaserigen Kügelchen. Das reduzierte Öl hat den furchtbar brennenden Geschmack des Krotonöles ganz eingebüßt.

Durch die vollständige Reduktion des Krotonöles verschwindet somit seine physiologische Wirkung ebenso vollständig. Nach den Untersuchungen von Heintz zeigte das vollständig reduzierte Krotonöl weder eine Reizwirkung auf das Auge, noch führte es beim Kaninchen und Hund, in großen Dosen innerlich gegeben, Durchfall oder Entzündung herbei.

## 3. Olivenöl

Das reine Fett erstarrte zu einer weißen, kristallinischen, pulverisierbaren Masse von kreideartigem Aussehen, erweichte bei  $61\,^{\circ}$ C und ist bei  $68,5\,^{\circ}$ C klar geschmolzen. Es besaß einen ganz schwachen, angenehm gewürzigen Geschmack.

### 4. Sesamöl

Das Fett bildet eine weiße, spröde, fast geschmacklose Masse mit muscheligem Bruch vom Schmelzpunkte 65-69°C, leicht löslich in kaltem Schwefelkohlenstoff und heißem Chloroform, schwer löslich in Äther und Alkohol. Eine vollständige Hydrierung war noch nicht eingetreten, weil das Fett die Jodzahl 2 zeigte. Der im Sesamöl enthaltene Träger der Baudouinschen Reaktion wird ebenfalls zum größten Teil reduziert. Das hydrierte Fett mit der Jodzahl 4.2 bleibt bei der Baudouinschen Reaktion (s. Sesamöl) unverändert; wird aber das Fett bis zum Schmelzen erwärmt, färbt sich Fett und Säure schwach rötlich. Die Baudouinsche Reaktion bei dem Fett mit der Jodzahl 2 war sehr schwer, trat aber nach achtmonatiger Aufbewahrung beim Erwärmen mit deutlicher Rotfärbung auf, jedoch nicht so stark, wie beim ursprünglichen Öl. Der zugleich mit dem Fett reduzierte Träger der Baudouinschen Reaktion wird wahrscheinlich im Laufe der Zeit durch Luftsauerstoff zum Teil reoxydiert worden sein, während sich das Fett selbst in dieser Zeit nicht verändert hatte.

### 5. Baumwollsamenöl

Das reduzierte Fett bildet eine nahezu geschmacklose, harte, spröde Masse von fast weißer Farbe, die bei 57—60°C schmilzt und sich leicht in Schwefelkohlenstoff und siedendem Chloroform, sehr schwer in Alkohol und in Äther löst.

Die Träger der Becchischen und Halphenschen Reaktion im Baumwollsamenöl werden bei der katalytischen Reduktion chemisch derart verändert, daß die charakteristische Dunkelfärbung beim Versetzen der Fettlösung mit einer alkoholisch-ätherischen Silbernitratlösung (Becchische Reaktion), sowie die Rotfärbung beim Erhitzen des Öles mit einer Mischung von Amylalkohol und schwefelhaltigem Schwefelkohlenstoff (Halphensche Reaktion) nicht mehr eintreten, auch nach zehnmonatiger Aufbewahrung des reduzierten Fettes.

#### 6. Leinöl

Das reduzierte Fett stellte ein hartes, pulverisierbares, weißes, in Schwefelkohlenstoff und heißem Chloroform leicht lösliches Produkt dar, das bei 61—65° C schmolz und die Jodzahl Null zeigte.

# Tierische Fette

### 7. Butterfett

Das hydrierte Fett war ziemlich hart, spröde, von weißer Farbe, erweichte bei 36°C und war bei 44°C klar geschmolzen. Es löste sich leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther. Das Fett hatte einen schwachen, angenehm nußartigen, etwas an Kakaofett erinnernden Geschmack, vollständig verschieden von dem charakteristischen Geschmack der zerlassenen Butter. Nach neunmonatiger Aufbewahrung zeigte das Produkt keine Veränderung.

### 8. Schweinefett

Das Reduktionsprodukt war ein harter zerreiblicher, weißer fast geschmackloser Talg, der bei 56—60°C schmolz, die Jodzahl Null hatte. Er löste sich leicht in Schwefelkohlenstoff und heißem Chloroform, schwer in Alkohol und Äther und war nach zehnmonatiger Aufbewahrung in lose verschlossenen Kölbchen ganz unverändert geblieben.

# 9. Oleomargarine

Das reduzierte Fett war weiß, spröde, kristallinisch, fast geschmacklos, erweichte bei 47°C und war bei 55°C geschmolzen; es löste sich leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther. Die Jodzahl war 1,2.

# C. Wachsarten

# I. Pflanzenwachse

### Karnaubawachs

Cearawachs. — Cire de Carnauba. — Carnauba wax. — Cera di carnauba

Vorkommen. Karnaubawachs wird von den Blättern der Wachspalme, Karnaubapalme, Corypha cerifera Linn. = Copernicia cerifera Mart., einer im tropischen Südamerika und in der brasilianischen Provinz Ceara heimischen Palme, geliefert. Die jungen Blätter sind auf der oberen und unteren Blattseite mit einem Wachsüberzuge von aschgrauer Farbe versehen, wobei die Wachsschicht auf der oberen Seite stärker entwickelt ist, und löst sich davon als Schüppchen ab, die aus mikroskopisch kleinen zylindrischen oder prismatischen, senkrecht auf der Blattoberfläche stehenden Stäbchen bestehen. Wenn die Blätter weiter entwickelt sind, läßt sich das Wachs leichter abschütteln. An der Unterseite des Blattes ist die Wachsschicht nicht so dick und liegt so dicht an, daß sie abgeschabt werden muß. 100 g Blätter liefern 2—3 g Wachs.

Darstellung. Zur Gewinnung des Karnaubawachses werden die Blätter vorsichtig abgeschnitten, abgestreift und in der Sonne getrocknet. Hierauf werden die Blätter geklopft und geschüttelt, wobei sich das Wachs als Staub, Schuppen oder als aschgraues Pulver ablöst, und dann zwecks vollständiger Entfernung des Wachsüberzuges kräftig gebürstet. Das so erhaltene Wachs wird entweder über freiem Feuer zusammengeschmolzen oder noch besser in kochendes Wasser geworfen, wobei sich das gereinigte schmelzende Wachs beim Abkühlen in feste Klumpen zusammenballt, oder das geschmolzene Wachs wird in Formen gegossen. Die Blätter können während 6 Monaten zweimal monatlich abgeschnitten werden.

Eigenschaften. Das rohe Karnaubawachs ist schmutzig gelblich bis grünlich, sehr hart und brüchig und läßt sich leicht zu Pulver zerreiben; geschmacklos und im frischen Zustande von einem cumarinähnlichen Geruch, der mit der Zeit verschwindet. Dem Aussehen nach ist es dicht, aber mit sehr vielen Luftblasenräumen durchdrungen. Unter dem Mikroskop erscheint es als eine aus Stäbchen bestehende, auch radialfaseriges Gefüge zeigende Masse. Gebleichtes Wachs ist fast weiß. In kaltem Alkohol ist es nur zum Teil, in kochendem Alkohol und Äther vollständig löslich; konzentrierte Lösungen erstarren beim Erkalten unter Ausscheidung einer weißen, kristallinischen bei 105°C schmelzenden Masse.

Physikalische und chemische Konstanten des Karnaubawachses

	zifisches ewicht	Erstarrungs-	Schmelz- O punkt	Säurezahl	Verseifungszahl	Ätherzahl	Jodzahl	Kritische Lö- Ö sungstempe- ratur	Refraktion im Butterrefrakto- meter bei 40° C	Autor
			. 1		-					
15	0,995 bis 0,999 —	80 bis 81 alt	ereinigt  85 bis   86   alt   90 bis	}				<del></del>		Schädler
		87	91	)					} }	
15	0,999							_		Maskelyne
15	0,990	_		_						Husemann
15	0,990		85			-				Marpmann
90	0,8500	1								
$\overline{15,5}$ $98$ $\overline{15,5}$	0,8422	}-	85	48	80 bis 84	76			_	Allen
15,5	,	J	0.11		01					3.633
$\Box$	_	-	84,1	_	_	П				Milles und Akitt
			84							Wiesner
		_	83 bis	1						***1051401
			83,5							Stürke
		-	85 bis 86							Sturke
		_	84	6	88,3				_	Radcliffe 1)
			61	0,56	33 bis		13,17	_		27
					34		(Wijs)			
_		-		4	79	75				v. Hübl
		-	_	6,5	86,5	80	10,1			Ulzer
	_	-	_	3,4	78,4		_			Henriques
		-		7,0	83,4	-		_		77
			-	0,3 bis 0,5	_		_		65,7 bis 69	Berg
		_		1,97	79,68					"
		_	-	-	80,38	_	13,5	_		Lewkowitsch
		-	_	- 1	93,1	-	_	_	-	$\mathbf{Becker}$
		-	-	-	94,5	-	_	_	-	Valenta <sup>2</sup> )
					bis 95					~ •
_	_				-		_	154-154,5		Crismer

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Radeliffe, Journ. Soc. Chem. Ind. 25, 158 (1906); Chem. Rev. d. Fett- u. Harzind. 13, 86 (1906).

<sup>3)</sup> Valenta, Zeitschr. anal. Chem. 23, 257 (1884).

Zusammensetzung. Karnaubawachs besteht hauptsächlich aus Cerotinsäure-Myricylester nebst etwas freier Cerotinsäure und Myricylalkohol. Die Zusammensetzung des Karnaubawachses gestaltet sich nach den Untersuchungen von Stürcke folgendermaßen:

- 1. Ein Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkte 59-59,5° C.
- 2. Ein bei 76° C schmelzender Alkohol von der Formel  $C_{26}H_{54}O$  (Cerylalkohol).
- 3. Myricylalkohol, C<sub>29</sub> H<sub>62</sub> O, vom Schmelzpunkt 90° C.
- Ein zweiwertiger Alkohol C<sub>28</sub> H<sub>46</sub> · CH<sub>2</sub> (OH)<sub>2</sub>, Schmelzpunkt 103,5 ° bis 103,8 ° C.
- 5. Eine Säure  $C_{28}H_{47} \cdot COOH$  vom Schmelzpunkt 72,5 (Karnaubasäure).
- 6. Eine Oxysäure  $C_{19}H_{38}CH_{2}OH \cdot COOH$  oder deren Lakton

$$C_{19}H_{38} \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CO \end{array} \right\rangle O.$$

Die von Stürcke zuerst in Abrede gestellte Anwesenheit der freien Cerotinsäure im Karnaubawachs wird durch die Säurezahl bestätigt.

Nach den Angaben von Allen und Thomson sind  $54,87\,^{\circ}/_{o}$  des Karnaubawachses nicht verseifbar; Stürcke fand  $55\,^{\circ}/_{o}$ . Ferner enthält das rohe Wachs  $0,83\,^{\circ}/_{o}$  und das raffinierte  $0,51\,^{\circ}/_{o}$  Asche.

Es läßt sich schwer mit alkoholischer Kalilauge verseifen; dadurch wird die schlechte Übereinstimmung in den von verschiedenen Autoren angegebenen Verseifungszahlen erklärt.

Valenta bestimmte die Schmelzpunkte in Gemischen von Karnaubawachs mit Handelsstearinsäure, Ceresin und Paraffin und fand, daß ein Zusatz von 5 % Karnaubawachs zu diesen Fetten eine bedeutende Erhöhung des Schmelzpunktes hervorruft, doch steigt der Schmelzpunkt bei weiterem Zusatz nicht proportional, wie folgende Tabelle zeigt.

Karnauba-	Mischungen von Karnaubawachs mit						
wachs	Stearinsäure vom Schmelzpunkte 58,5 ° C	Ceresin vom Schmelz- punkte 72,7° C	Paraffin vom Schmelz- punkte 60,13° C				
%	o C	° C	° C				
5	69,75	79,10	72,90				
10	73,75	80,56	79,20				
15	74,55	81,60	81,10				
20	75,20	82,53	81,50				
25	75,80	82,95	81,70				

Verwendung. Karnaubawachs wird zur Kerzen- und Wachsfirnisfabrikation, sowie zur Herstellung von Phonographenwalzen benutzt.

をおいているとうというできると、あいていない、これが、これでは、これがあるとしていいかできるとのできますが、ないないはないは、これかい、これが、これがいましていましていましています。

### **Palmwachs**

Ceroxylin, Cerosiline. — Cire de palmier. — Palm wax. — Cera di palma

Vorkommen. Dieses Wachs wird von der Gemeinen Wachspalme oder Anden-Wachspalme, Ceroxylon andicola Humb. und Kunth, in Westindien und auf den Anden heimisch, und von der Klopstockpalme, Klopstockia cerifera Karsten, in Kolumbia, heimisch geliefert. Beide Arten schwitzen an den Ringeln des Stammes ein harzähnliches Wachs aus, das den Stamm in schichtenförmigen bis zu 6 mm dicken Krusten überzieht. Ein Baum liefert 12<sup>1</sup>/<sub>2</sub> kg.

Darstellung. Die Krusten werden vom Stamme abgeschabt und man erhält ein grauweißes Pulver, das man durch Schmelzen über freier Flamme in eine kompakte Masse verwandelt und durch Umschmelzen reinigt. Nach einem anderen Verfahren wird die Rinde mit Wasser ausgekocht, wobei das Wachs nur erweicht, aber nicht schmilzt, und die beigemengten Verunreinigungen sich absetzen.

Eigenschaften. Das Palmwachs stellt eine gelbe oder gelblichweiße Masse dar, die in Härte und Sprödigkeit mit dem Karnaubawachse übereinstimmt. Sein spezifisches Gewicht beträgt 0,992 bis 0,995 bei 15°C, schmilzt bei 102 bis 105°C, erweicht aber schon durch die Handwärme.

Zusammensetzung. Das Palmwachs stellt ein Gemenge von etwa einem Drittel wachsartiger Substanz und zwei Drittel Harz. Da das Harz in Alkohol sehr leicht löslich ist, so wird das Wachs durch Auskochen mit Alkohol und mehrmaliges Umkristallisieren von diesem getrennt. Das so erhaltene reine Wachs ist von weißgelber Farbe, dem Bienenwachs ähnlich, schmilzt bei 72°C und besteht hauptsächlich aus Cerin (Cerotinsäurecerylester) und Myricin (palmitinsaurem Melissylester).

Verwendung. Palmwachs wird zur Fabrikation von Kerzen und Wachszündhölzern gebraucht. Zu diesem Zwecke wird es mit Talg vermischt, um seine Brennbarkeit und Sprödigkeit herabzudrücken. Die sogenannten Palmlichter haben eine fast zitronengelbe Farbe, weil das Palmwachs nicht gebleicht werden kann.

### Pisangwachs

Cire de pisang, de bananier. — Plantain wax

Vorkommen. Dieses Wachs findet sich in Form einer pulverigen Masse auf den Blättern der in Java vorkommenden wilden Pisangart, Cera Musae.

Darstellung. Ähnlich wie das Karnaubawachs wird das Pisangwachs von den Blättern abgekratzt und in siedendem Wasser geschmolzen.

Eigenschaften. Das Pisangwachs bildet eine harte, weißliche, gelbliche oder schwach grüne, etwas durchsichtige Masse von körnig

kristallinischem Bruche, die sich leicht pulverisieren läßt. In siedendem Alkohol ist es wenig, in siedendem Terpentinöl, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich. Bei 15 °C lösen:

Petroleumäther				$0,1^{\circ}/_{\circ}$	Pisangwachs
Azeton					71
Äther				0,7 "	"
Terpentinöl .				1,0 "	"
Chloroform .				1,7 "	29
Schwefelkohlens	stof	f.		1.8	

# Physikalische und chemische Konstanten des Pisangwachses

Spezifisches Gewicht bei 15 ° C	Schmelzpunkt  OC	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Autor
0,963—0,970	79—81	23	109	Greshoff u. Sack 1)

Zusammensetzung. Das Pisangwachs bildet der Hauptmenge nach den Pisangcerylester der Pisangcerylsäure, weil Greshoff und Sack aus dem Wachse die Pisangcerylsäure  $C_{24}H_{48}O_2$  vom Schmelzpunkte 71°C und den Pisangcerylalkohol  $C_{31}H_{28}O_2$  vom Schmelzpunkte 78°C isoliert hatten. Bei der trocknen Destillation des Pisangwachses geht bei 210—220°C eine butterartige Masse über, die durch Auspressen in einen flüssigen und einen festen Bestandteil getrennt wird. Der flüssige Anteil lieferte nach dem Reinigen mit Schwefelsäure und nochmaligem Destillieren einen Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{34}$ , während der feste Anteil eine von der Cerotinsäure verschiedene Säure von der Formel  $C_{27}H_{54}O_2$  und vom Schmelzpunkte 58°C enthielt.

#### Okubawachs

Cire d'Ocuba. — Ocuba wax

Vorkommen. Okubawachs stammt aus den Früchten des in Brasilien und Guyana heimischen, zu den Myristicaceen gehörigen Okubamuskatnußbaumes, Myristica ocuba Humb. und Bonpl. Die Nüsse enthalten ca. 20% Wachs.

Darstellung. Die Nüsse des Okubastrauches werden mit Wasser ausgekocht, wobei sich eine wachsartige Masse ausscheidet, die dann von der Oberfläche des Wassers abgeschöpft wird.

Eigenschaften. Okubawachs sieht dem rohen Bienenwachs ähnlich aus, läßt sich durch Bleichen in eine dem Karnaubawachse ähnliche Masse umwandeln. In kaltem Alkohol ist es schwer, in siedendem Alkohol und Äther leicht löslich. Sein spezifisches Gewicht ist 0,920 bei 50°C, der Schmelzpunkt liegt bei 40°C.

Okubawachs soll kein reines Wachs sein, sondern ein Gemisch von Wachs, Fett und einem Harz.

<sup>1)</sup> Greshoff und Sack, Rec. trav. chim. des Pays-Bas 20, 65 (1901).

Verwendung. Das Okubawachs eignet sich sehr zur Herstellung von Kerzen.

#### Kandelillawachs

Vorkommen. Das Wachs befindet sich auf allen Pflanzenteilen von Euphorbia antisyphilitica, einer in Mexiko heimischen Pflanze. Der Wachsgehalt beträgt 3,7—5,2% des Trockengewichtes der Pflanze.

Eigenschaften. Das Kandelillawachs ist eine harte, durchscheinende, braune Masse, die spröder ist als Bienenwachs.

Physikalische und chemische Konstanten des Kandelillawachses

Spe G	zifisches ewicht	Schmelz- punkt °C	Er- starrungs- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Säure- zahl	Brechungs- exponent bei 71,5°C	Autor
	0,9 <b>4</b> 73 0,9825	77,4 67—68	— 64,5	104,1 64,9	5,23 36,8	0,03 $52,4$	1,45 —	Hare und Bjerregaard 1)

Die Menge der unverseifbaren Substanzen betrug 91,2%, der Gehalt an Asche 0,34%.

#### Flachswachs

Cire de lin. — Flax wax

Vorkommen. Dieses Wachs befindet sich an der Oberfläche der unversponnenen Flachsfaser, das ihr die Geschmeidigkeit und den charakteristischen Geruch verleiht. Der Gehalt der Flachsfaser an Wachs beträgt  $0.5-1.0\,$ %.

Eigenschaften. Das Flachswachs stellt eine je nach der Darstellung (durch Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln) eine weißliche, gelblichgrüne oder gelblichbraune feste Masse von mattem, wachsartigem Bruch, von intensivem, fast unangenehmem Flachsgeruch. Durch Reinigung mit Benzin läßt sich das Wachs als feine, grünliche oder weißkristallinische, spröde und brüchige Masse erhalten. Es ist in Chloroform schwer, in Alkohol wenig und in allen übrigen Fettlösungsmitteln leicht und vollständig löslich.

Physikalische und chemische Konstanten des Flachswachses

Spezifisches Gewicht bei 41°C	Schmelz- punkt °C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Hehner- zahl	Reichert- Meißelsche Zahl	Autor
0,9083	61,5	101,5	9,61	98,3	9,27	Hoffmeister 2)

<sup>1)</sup> Hare und Bjerregaard, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 17, 188 (1910).
3) Hoffmeister, Chem. Ber. 36, 1047 (1903).

Zusammensetzung. Der verseifbare Teil des Flachswachses besteht aus den gesättigten Fettsäuren, Stearinsäure und Palmitinsäure, und aus den flüssigen Säuren Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure. Der unverseifbare Rückstand des Flachswachses, dessen Menge 81,32% des Wachses beträgt, besteht zum größten Teil aus einem bei 68% C schmelzenden Kohlenwasserstoff vom spezifischen Gewichte 0,9941 bei 10% C. Den Rest bildet ein Gemisch von Phytosterin und Cerylalkohol.

### Jasminblütenwachs

Vorkommen. In den Blütenblättern des Jasmin, Jasminum officinale.

Darstellung. Die Blütenblätter werden mit niedrig siedendem Petroleum extrahiert, der Extrakt nach dem Verdunsten des Äthers mit Alkohol aufgenommen.

Eigenschaften. Es ist ein gelbbraunes Wachs von harter Konsistenz und schwachem Jasmingeruch. Die Fettsäuren bilden eine harte weiße Masse. Die unverseifbaren Besandteile kristallisieren in weißen Nadeln vom Schmelzpunkte 64°C.

Physikalische und chemische Konstanten des Jasminblütenwachses

Erstarrungs- punkt (Titer)	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Refraktion im Butter- refraktometer bei °C		Autor
56—57	2,8	68,8	52—53 {	84 74 70 65 62 60 56	30 33 36 38 40 42 44	Radcliffe und Allen 1)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Jasminblütenwachses

	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl Schmelzpunkt		Autor		
•	398	39	57—65	Radcliffe und Allen		

## Tuberkelwachs

Vorkommen. Dieses Wachs findet sich in den trocknen Tuberkelbazillenkörpern, die bei der Darstellung des Tuberkulins erhalten werden.

<sup>1)</sup> Radcliffe und Allen, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 16, 140 (1910).

Die Tuberkelbazillenträger enthalten 38,95% Wachs. In dem Wachsgehalt der Tuberkelbazillen verschiedener Tiere zeigen sich bedeutende Unterschiede. Geschwächte Bazillen haben einen höheren Wachsgehalt als virulente.

Physikalische und chemische Konstanten des Tuberkelwachses

Schmelzpunkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Autor
46	60,7	9,92	74,23	2,01	Kresling

Zusammensetzung. Kresling¹) gibt folgende Zusammensetzung des Tuberkelwachses an:

Freie Fettsäuren .		14,38°/o
Ester		77,25 "
Wachsalkohohle		39,10 "
Wasserlösliche Stoffe		7,30 "
Lecithin		0,16 "

Der Schmelzpunkt der Wachsalkohole liegt bei 43,5—44° C. Das Tuberkelwachs ist schwer verseifbar.

#### Rhimbawachs

Vorkommen. Stammt von einem auf Madagaskar heimischen, nicht näher bekannten Baume.

Eigenschaften. Das Rhimbawachs ist gelb, von schwach bitterem Geschmack und aromatischem Geruch; es stellt kleine tafelförmige, leicht zerbrechliche Stückchen. Es löst sich leicht in heißem und bis zu 80% in kaltem Alkohol. Das Rhimbawachs besteht aus einem Gemisch verschiedener wachs- und harzartiger Stoffe.

# Gondangwachs

Javanisches Wachs, Fliegenwachs. — Cire de Gondang. — Gondang wax

Vorkommen. Dieses Wachs findet sich im Milchsafte des Wachsfeigenbaumes, Ficus ceriflua Jungh = Ficus cerifera = Ficus subracemosa Bl., einer auf Java, Sumatra und Ceylon vorkommenden Moracee.

Darstellung. Der Milchsaft wird zuerst eingedickt, dann mit Wasser ausgekocht, bis das Wachs als graue Masse ausgeschieden ist.

Eigenschaften. Das Gondangwachs bildet harte, spröde Kuchen, die außen grau-rötlich bis schokoladenbraun, innen gelblich-weiß und leicht zerbrechlich sind, lassen sich aber nicht leicht pulverisieren. Beim Liegen an der Luft geht die gelblich-weiße Farbe allmählich in braun über. Das rohe Wachs schmilzt bei 60°C unter Bildung einer sehr zähflüssigen Masse, die sich in Fäden ausziehen läßt und sich beim

<sup>1)</sup> Kresling, Arch. des Sc. biolog. Petersb. 9, 359 (1903).

Stehen in zwei Schichten trennt — in geschmolzenes Wachs und in eine wässerige braune Schicht. Das Wachs bleibt beim Abkühlen solange noch zähflüssig, bis sich eine weiße Masse abscheidet. Das durch Umkristallisieren aus kochendem Alkohol gereinigte Wachs schmilzt bei 61°C. Gondangwachs löst sich in Benzin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Terpentinöl, Petroleumäther, ferner in siedendem Äther, Alkohol und Amylalkohol.

Das geschmolzene Wachs hat das spezifische Gewicht 1,0115 bei  $15\,^{\rm o}$  C, es erweicht bei  $55\,^{\rm o}$  C, ist aber bei  $73\,^{\rm o}$  C noch nicht vollständig geschmolzen.

Zusammensetzung. Durch Behandeln mit siedendem Alkohol haben Greshoff und Sack¹) 70 % einer weißen kristallinischen Masse erhalten, die in siedendem Alkohol löslich und in kaltem unlöslich ist und aus Ficocerylsäure  $C_{13}H_{26}O_2$ , vom Schmelzpunkte 57 °C und Ficocerylalkohol,  $C_{17}H_{28}O_1$ , vom Schmelzpunkte 198 °C besteht.

Bei der trocknen Destillation des Gondangwachses wurde im wässerigen Destillat Essigsäure und Propionsäure erhalten, in der darauffolgenden öligen Flüssigkeit befand sich ein Kohlenwasserstoff,  $C_{14}H_{26}$ , eine kristallinische, bei 54°C schmelzende Säure  $C_{12}H_{24}O_2$  und ein bei 51°C schmelzender Alkohol  $C_{44}H_{88}O$ .

#### Kuhbaumwachs

Vorkommen. In dem Milchsafte des in Südamerika wachsenden, zu den Moraceen gehörenden Kuhbaumes, Calactodendron americanum L. = Calactodendron utile Kunth = Brosium Calactodendron Don.

Darstellung. Der Milchsaft wird durch Einschnitte in den Stamm des Baumes gewonnen und dann mit Wasser gekocht, wobei sich eine wachsartige Masse ausscheidet.

Eigenschaften. Das Kuhbaumwachs ist in seinen Eigenschaften dem Bienenwachs ähnlich; es ist durchscheinend und knetbar, schmilzt bei 50—52°C.

Verwendung. Es wird zur Fabrikation von Kerzen gebraucht.

#### **Okotillawachs**

Vorkommen. In der Rinde des Okotillabaumes, Fouquiera splendens Engelm.

Eigenschaften. Das aus der Rinde durch Extraktion gewonnene Wachs löst sich leicht in warmem absolutem Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schmilzt bei 84°C und hat das spezifische Gewicht 0,984.

Aus dem Okotillawachs wurden Melissylalkohol und Cerotinsäure isoliert.

<sup>1)</sup> Greshoff und Sack, Rec. des trav. Chim des Pays Bas 19, 65 (1901).

#### Schellackwachs

Vorkommen. Im Körnerlack oder Schellack des Handels.

Darstellung. Zur Gewinnung des Wachses aus Körnerlack wird dieses mit verdünnter Sodalösung gekocht, wobei sich das Schellackwachs an der Oberfläche ansammelt. Das technische Schellackwachs wird durch Extraktion mit Alkohol gewonnen.

Eigenschaften. Das aus Körnerlack hergestellte Wachs ist gelbgrau gefärbt, das Schellackwachs bildet eine feste schokoladenbraune Masse von ziemlicher Härte und einem an Schellack erinnernden Geruch.

Physikalische und chemische Konstanten des Schellackwachses

	Schmelz- O punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Säurezahl	Azetylzahl	Autor
Aus Körnerlack hergestelltesWachs Technisches Schellackwachs	59—60 —	57,6 126,4	32,8	2-4	57,4 5,4	Benedikt u. Ulze

Zusammensetzung. Die Fettsäuren des aus Körnerlack dargestellten Wachses bestehen aus Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure, an Wachsalkoholen wurden Cerylalkohol und Myricylalkohol nachgewiesen und zwar in einer Menge von 50%, geschätzt nach der Azetylverseifungszahl 57,6. Das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren betrug 278.

Das technische Schellackwachs hat ebenfalls Cerylalkohol und Myricylalkohol, aber nur in geringer Menge in freiem Zustande, wie aus der kleinen Azetylzahl hervorgeht. Die Säure des Wachses ist hart, spröde und schwerer als Wasser; sie ist dem Kolophonium sehr ähnlich und zeigt dieselbe Säurezahl 146. Benedikt und Ulzer¹) bezeichnen dieses Wachs als ein "Harzwachs" und sehen den Grund seiner eigentümlichen Zusammensetzung darin, daß der Schellack mit Kolophonium zusammengeschmolzen wurde.

#### Baumwollwachs

Vorkommen. Dieses Wachs bildet einen Überzug der Baumwollfaser. Eigenschaften. Das durch Extraktion gewonnene Baumwollwachs ist in Alkohol und Äther leicht löslich. Beim Umkristallisieren aus Alkohol scheidet es sich in Form einer weißen Gallerte aus, die aus mikroskopisch feinen Nadeln besteht. Das Baumwollwachs schmilzt bei 86°C und erstarrt bei 81—82°C. Die Verseifung liefert eine bei 85°C schmelzende und bei 77°C erstarrende Fettsäure.

<sup>1)</sup> Benedikt und Ulzer, Monatsh. f. Chem. 6, 579 (1888).

# Balanophorenwachs

Cire de Balanophore. — Balanophore wax

Vorkommen. Die in Südamerika und auf Java heimischen Pflanzen Balanophora elongata und Langsdorffia hypogaea Mart. liefern dieses Wachs.

Eigenschaften. Das durch Auskochen der Pflanzen gewonnene Wachs stellt eine feste graugelbe Masse dar, die in Äther leicht, in Alkohol wenig löslich ist. Das spezifische Gewicht des Wachses ist 0,995 bei etwa 15°C. Die chemische Zusammensetzung des Wachses ist noch nicht näher untersucht worden.

# Raphiawachs

Cire de Raphia. — Raphia wax

Vorkommen. Auf den Blättern der den Raphiabast liefernden Palme, Raffia Ruffia Mart. = Raphia pedunculata J. B., die auf Madagaskar heimisch ist.

Darstellung. Die Darstellung des Wachses geschieht in der Weise, daß man von den Blättern zuerst den Bast entfernt, diese trocknet, dann auf Matten legt und klopft. Das hierbei herausfallende schuppenförmige Pulver wird gesammelt und über Wasser geschmolzen.

Eigenschaften. Raphiawachs ist dem Karnaubawachs ähnlich, es bildet eine spröde, gelbe bis braune Masse, die sich leicht pulvern läßt. In kaltem Alkohol und in den anderen Fettlösungsmitteln ist es fast unlöslich, löst sich dagegen in siedendem Alkohol zu 90%, scheidet sich aber beim Erkalten als weiße, schmalzartige Masse aus, die beim Trocknen wieder zerreiblich und beim Schmelzen wieder braun wird. Am leichtesten löst sich das Wachs in siedendem Benzol.

Physikalische Konstanten des Raphiawachses

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt ° C	Autor
0,950	82	Jumelle <sup>1</sup> )
	80	Haller

Bei der trocknen Destillation unter 10 mm Druck destilliert zwischen 280 und 300°C ein schwach rosa gefärbter Körper über, der, wie das Rohprodukt und der in Alkohol lösliche Anteil, der Formel C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>. Haller<sup>2</sup>) spricht diesen Körper als einen Alkohol an, der dem aus Arachinsäuremethylester durch Reduktion mit Natrium in absolutem Alkohol erhaltenen Arachisalkohol zwar ähnlich, aber nicht mit ihm identisch ist.

<sup>1)</sup> Jumelle, Compt. rend. Acad. des Sc. 141, 1251 (1905).

<sup>2)</sup> Haller, Compt. rend. Acad. des Sc. 144, 594 (1907).

#### Kurkaswachs

Vorkommen. Auf der Rinde von Jatropha curcas. Dieses Wachs besteht nach J. Sack<sup>1</sup>) aus einem Gemisch von Melissylalkohol und Melissinsäureester des Melissylalkohols.

# II. Tierwachse

# 1. Flüssige Tierwachse

#### Walratöl

Spermacetiöl. — Huile de cachalot, Huile de Spermaceti. — Spermaceti oil. — Olio di spermaceti

Vorkommen. Walratöl findet sich im Speck und in den Kopfhöhlen des Pottwales, Kachelots, Physeter macrocephalus Linn.

Darstellung. Das dem Kopfe des Pottwales entnommene Öl ist anfangs hell und durchsichtig, trübt sich nach einiger Zeit unter Ausscheidung einer weißen talgartigen Masse, aus der das eingeschlossene flüssige Öl, das Walratöl, abgepreßt wird. Das so erhaltene rohe Walratöl wird raffiniert, indem man es in gekühlten Kammern 10—14 Tage bei 0°C stehen läßt und die erstarrte Masse dann in hydraulischen Pressen in der Kälte auspreßt. Der Preßrückstand bildet den rohen Walrat von brauner Farbe und vom Schmelzpunkte 43—46°C.

Eigenschaften. Das Walratöl ist hellgelb, dünnflüssig, von etwas unangenehmem, charakteristischem Geruch, in seinen besseren Sorten aber fast geruchlos. Das Öl läßt sich sehr schwer verseifen und scheint dem Walrat selbst isomer zu sein.

(Physikal. und chamische Konstanten des Walratöles s. Seite 511.)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Walratöles

Spezifisches Gewicht bei 15° C	Schmelz- punkt ° C	Erstarrungs- punkt ° C	Jodzahl	Mittleres Molekular- gewicht	Autor
0,899				281—294	Allen
0,8999	18,8		68,64	237,7	Fendler
	13,3		88,1	305	Williams
		11,1—11,9	83,2-85,6		Lewkowitsch
- 1	21,4	(Titer) 16,1			Archbutt, Deeley

<sup>1)</sup> J. Sack, Inspectie van den Landsbouw in West-Indie 1906, Bull. 5

	Autor		Schädler	Allen	Lohry de Bruyn	Bull	Fendler	Thomson, Ballan-	tyne	Deering	1	Lewkowitsch		Archbutt, Deeley	Holde	Mc Ilhiney	Jean	White	æ	Нагуеу
les	Brechungs- exponent	0 - 0z iad			ı	1	1	I				I			1		1		]	1,4646 bis Harvey 1,4655
alratö]	Refraktion im Butter- refrakt.	0.0	1	1	1	1	1	 				1			1			25 54	40 46,2	1
n des W	0 4 4	meter	1		l		1	ŀ				<u>'</u>		13	-		—12 bis —		1	1
stante	Mau- mené- probe	၁	I	45—47								ı		51		-				
1e Koi	Alkohol		1	I	•	}		37 - 41				41			1					
scl	nernästt	- 10	Π			Τ	Τ	I						1	T		I	T	T	
ıemi	-tracher-	В	1	1,3			9,0					1		1	1		1			
Physikalische und chemische Konstanten des Walratöles	Jodzahl		ļ			85,7 - 90,1	62,2	81,3		[				84	-	86,5	1	ļ	ļ	1
Physikalis	Verseifungs- zahl		*	1		129,2-136,9	150,3	132,5		123,4—147,4	125,2	127,9	132,6	120	117	1	1	1	I	1
	Spezifisches Gewicht		0,910	0,875-0,884	0,875—0,890	0,8799—0,8835	0,8781	0,8808			1		I	1	1	I	I	1	1	1
	bei	D <sub>0</sub>	15	15,5 99	15,5	15	20	20			I	1			1	ı	1	1	1	

Harry Dunlop hat eine Reihe von reinen südlichen und arktischen Ölen untersucht und folgende, in der nachstehenden Tabelle angeführten chemischen und physikalischen Konstanten gefunden.

Südliche und arktische Öle verläßlichen Ursprungs	S Kältepunkt	Spezi- fisches Gewicht bei 15°C	Wachs- alkohol	Jodzahl (Wijs)	Ver- sei- fungs- zahl	Refraktion im Butterrefraktometer bei 25 º C
1. Kachelotöl vom Kopf .  1a. " " Rumpf .  2. " " Kopf .  2a. " " Rumpf .  3. Arctic.Sperm.(bottlenose)  4. " "  5. Southern Sperm	9,5 8,5 7,0 7,0 —	0,8779 0,8772 0,8800 0,8757 0,8806 0,8786 0,8791	42,28 42,14 41,16 44,30 38,02 39,22 41,16	76,30 92,85 70,35 87,90 88,75 82,80 84,35	140,2 124,8 144,4 122,0 129,0 124,8 129,7	49,7 54,8 50,0 54,6 55,2 55,3 54,6
6. " "		0,8798 0,9241	39,20	84,37 136,30	129,7 129,0 192,8	70,5

	Freie Fett-		Wachsalkohol	usw.	
Südliche und arktische Öle verläßlichen Ursprungs	säuren als Öl- säure	Jodzahl (Wijs)	Schmelz- punkt	Refrak Zeiß-Re mete	
	%		o C	25 ° C	40° C
1. Kachelotöl vom Kopf .	4,60	60,43	32-32,5		35,0
1a. " " Rumpf . 2. " Kopf .	1,42 1,39	83,17 53,7	$\left  \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	47,0	39,0 $35,0$
2a. "Rumpf.	1,07	79,77	23—34	47,0	
3. Arctic. Sperm. (bottlenose)	0,73	88,35	23,5-24,0	46,7	38,7
4. " "	1,43	69,4	23	46,2	38,2
5. Southern Sperm	1,16	68,5	26,5	45,7	37,7
6. " "	2,53	69,37			
7. Waltran	6,28				

Zusammensetzung. Der Gehalt an freien Fettsäuren im reinen und frischen Walratöl ist sehr gering, 0,11—0,42 %, auf Ölsäure berechnet, dagegen weisen die Handelsöle einen bedeutend höheren Gehalt, der zwischen 0,55 und 4,60 % schwankt, wie aus vorstehender und nachstehender Tabelle ersichtlich ist.

(Tabelle s. Seite 513.)

	Walratöl	Freie Fettsäuren als Ölsäure berechnet	Autor
1	Prima Qualität, kalt gepreßt .	1,46	Deering
2	Zweite Qualität, warm gepreßt	2,11	"
3	Öl mittlerer Qualität	0,75	"
4	Öl guter Qualität	2,11	27
5	Öl zweifelhafter Qualität	0,55	27
6	Öl zweifelhafter Qualität	1,21	<b>&gt;</b> >
7	Öl zweifelhafter Qualität	2,06	"
8	Öl schlechter Qualität	2,64	Thomson u. Ballantyne

Die Zusammensetzung und die Natur der Fettsäuren und der Alkohole des Walratöles ist bis jetzt noch nicht näher bekannt. Die Jodzahl der Fettsäuren sowie ihre Eigenschaft, mit salpetriger Säure Elaidin zu bilden, deutet darauf hin, daß sie zur Ölsäurereihe gehören. Die Angabe Hofstätters, daß die Fettsäuren hauptsächlich aus Physetölsäure bestehen, ist noch nicht bestätigt worden. Bull isolierte aus zwei Proben von Walratöl 7,53 % flüssiger Fettsäuren, die die Neutralisationszahlen 183,4 und 187,9 und die Jodzahlen 130,3 und 159,5 hatten. Allen gibt den Gehalt des Walratöles an Fettsäuren mit 60—65 % an. Nach Fendler¹) bestehen die Fettsäuren aus 85,78 % flüssigen Fettsäuren (mittleres Molekulargewicht 245,6, Jodzahl 75,6) und 14,22 % festen Fettsäuren (mittleres Molekulargewicht 231,6).

Das Walratöl enthält nach Lewkowitsch²) etwa 25 % primärer Alkohole, Allen gibt den Gehalt an Alkoholen mit 35 % und Fendler mit 39 % an. Lewkowitsch hat nachgewiesen, daß im Alkoholgemisch des Walratöles weder Dodekatylalkohol noch Pentadecylalkohol vorhanden sind, und daß die Walratalkohole ungesättigter sind und hauptsächlich der Äthylenreihe angehören. Ihre Jodzahlen schwanken zwischen 46 und 84,90 und die Verseifungszahlen ihrer Azetylprodukte zwischen 161,4 und 190,2. Beim Erhitzen mit Natronkalk wurden die Alkohole zum größten Teil in Fettsäuren umgewandelt, wobei nur 4—6 % unveränderter Alkohole geblieben sind.

Das Walratöl wird oft mit fetten Ölen und Kohlenwasserstoffen verfälscht; der Nachweis der Verfälschungen wird in folgender Weise erbracht.

Das sehr niedrige spezifische Gewicht des Walratöles ermöglicht jeden Zusatz zu erkennen, mit Ausnahme anderer flüssiger Wachse und der Mineralöle.

<sup>1)</sup> Fendler, Chem. Ztg. 1905, 555.

<sup>2)</sup> Lewkowitsch, Chem. Ztg. 1893, 1453.

Die niedrige Verseifungszahl des Walratöles wird durch einen Zusatz von fetten Ölen erhöht und durch Mineralöle erniedrigt. Lobry de Bruyn hat aber gezeigt, daß im Handel Öle vorhanden sind, die aus einem Gemisch von Walratöl, Tran und Mineralöl bestehen und eine scheinbar normale Verseifungszahl zeigen (die durch die Anwesenheit des Tranes erhöhte Verseifungszahl wird durch den Zusatz von Mineralöl kompensiert). Man bestimmt in solchen Fällen die Menge der unverseifbaren Bestandteile und des Glyzerins; die gefundene Menge Glyzerin, mit 10 multipliziert, gibt annähernd den Prozentgehalt an fetten Ölen. Zum Nachweis von Mineralölen unter den höheren Alkoholen darf nicht absoluter Alkohol angewendet werden, da dieser von den sonst in Alkoholen unlöslichen Mineralölen beträchtliche Menge in Lösung hält, so daß sie bei geringen Mengen ganz übersehen werden können. In solchen Fällen empfiehlt L. M. Nash Alkohol vom spezifischen Gewicht 0,8345 anzuwenden.

Ein mit Haifischlebertran versetztes Walratöl wird durch konzentrierte Schwefelsäure erst violett, beim Umrühren rot bis rotbraun, während Walratöl mit derselben Säure eine braune Farbe gibt, die sehr schnell dunkler und violettstichig wird.

Verwendung. Walratöl dient als Brennöl, zur Seifenfabrikation, und da es schwer ranzig wird und nicht verharzt, wird es als Spindelöl sehr geschätzt; da ferner seine Viskosität bei erhöhter Temperatur nicht so rasch abnimmt, wie bei anderen Schmierölen, wird es auch als Maschinenöl vielfach benutzt.

# Döglingöl

Döglingtran, Entenwalöl. — Huile de rorqual rostré. — Arctic sperm oil, Bottlenose oil. — Olio di spermaceti artico.

Vorkommen. Döglingöl findet sich in der Kopfhöhle des Entenwales (Bottlenose whale) oder Zwergwales, Hyperoodon rostratus uud Hyperoodon diodon, einer entlang den Küsten der Eisfelder Nordamerikas zwischen den Bäreninseln und Island vorkommenden Walspezies.

Darstellung. Das Döglingöl wird in derselben Weise gewonnen und gereinigt wie das Walratöl. Das durch Abkühlen abgeschiedene feste Wachs ist im Handel unter dem Namen Spermacet bekannt.

Eigenschaften. Das flüssige, sogen. Süßöl ist hell gefärbt und hat einen angenehmen Geruch. Das geruchlose Döglingöl des Handels steht in seinen Eigenschaften dem Walratöl so nahe, daß es fast unmöglich ist, die beiden Öle durch die chemische Untersuchung allein zu unterscheiden; im Handel unterscheidet man diese beiden Öle gewöhnlich durch ihren Geschmack. Döglingöl gibt bei der Elaidinprobe ein viel weicheres Elaidin als Walratöl; ferner zeigt es auch eine stärkere Neigung zum Verharzen. 100 Teile kochenden Alkohols (spez. Gew. 0,812) lösen 0,40 Teile des Öls.

Physikalische und chemische Konstanten des Döglingöles

	ifisches wicht	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Reichert-Zahl	Fett- säuren	Alko- hole	Maumené- O probe	Refraktion im Oleorefrakto- meter	Autor
15	0,905	_	_						Schädler
15	0,880		_			_			Goldberg
15	0,8764	121,5 bis				41,1 bis			Bull
		122,3	79,7			42,6			
15,5	0,8797	128,4 bis	84,5			31,7 bis			Lewkowitsch
		135,9				42,3			
15,5	0,8799	130,4	82,1		_		_		Thomson und
15,5	0,8808	,				8			Ballantyne
98-99	<b>'</b>	$\left.\right $ $\left.\right $ $_{126}$		14	61 bis	37,41	41 bis		Allen
15,5	0,8274	] -20		-,-	65	01,11	47		THICH
	_	123 bis	80,4			39,7	42	- 13	Archbutt und
		134				·			Deeley
		126			_	_		_	Deering
	_		74,4	_		_			Mills u. Akitt

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren und Alkohole des Döglingöles

Fet	tsäuren			Alkohol	e	
Erstarrungs- punkt	Schmelz- punkt	Jodzahl	Er- starrungs- punkt	Schmelz- punkt	Jodzahl	Autor
10,1	16,1					Archbutt und Deeley
8,3—8,8 (Titer)	10,3 bis 10,8	82,2 bis 83,3	21,7 bis 22,0	23,5 bis 26,5	64,8 bis 65,2	Lewkowitsch

Zusammensetzung. Die Menge freier auf Ölsäure berechneter Fettsäuren betrug in einer von Deering untersuchten Probe 2,11 %, in einer von Thomson und Ballantyne untersuchten Probe 1,97. Winnem  $^1)$  fand im Süßöl 0,5 %, im gebleichten Öl 1,25—1,50 % und Bull  $^2)$  fand in zwei Proben 0,9 % und 3,4 % freier Fettsäuren.

Das Döglingöl besteht nach Scharling hauptsächlich aus dem Dodekatylester der Döglingsäure, was bis jetzt noch nicht bestätigt

<sup>1)</sup> Winnem, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 8, 199 (1901).

<sup>2)</sup> Bull, Chem. Ztg. 1900, 845.

worden ist. Auf die Gegenwart des Palmitinsäurecetylesters im Döglingöl hat Goldberg 1) hingewiesen; der Ester scheidet sich beim Abkühlen aus dem Öle aus. Lewkowitsch 2) fand die Azetylzahlen zweier Döglingöle 6,35 und 4,12.

#### Bürzeldrüsenöl

Die Bürzeldrüse liefert beim Extrahieren ein gelbliches, neutrales Öl, das beim Stehen einen festen Körper ausscheidet. Das Öl enthält nur wenige Glyzeride; Cholesterine und Cholesterinester sind nicht zugegen, die Hauptmenge der Fettsäuren sind an Oktadecylalkohol gebunden, dessen Menge 40-45~%0 des Bürzeldrüsenextraktes beträgt. Das Bürzeldrüsenöl ist daher unter die flüssigen Wachsarten zu reihen.

Die Fettsäuren des Bürzeldrüsenöles bestehen aus Ölsäure, Kaprylsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Laurinsäure und Myristinsäure (Röhmann³)).

# 2. Feste Tierwachse

#### Wollfett

Wollschweißfett. — Suint. — Wool fat, Wool grease. — Grasso di lane

Vorkommen. In der Wolle der Schafe, Ziegen usw. ist eine nicht unbedeutende Menge einer fettartigen Substanz enthalten, die von den Hautdrüsen dieser Tiere abgesondert wird. Bei der Vorbereitung der Rohwolle für das Spinnen wird diese Substanz entweder mit verdünnter Seifenlösung (Sodalösung) oder durch Extraktion mit Lösungsmitteln aus der Wolle entfernt. Die Menge des in der Wolle enthaltenen Fettes, das seiner chemischen Zusammensetzung nach diesen Namen nicht mit Recht führt und als Wachs bezeichnet werden muß, ist sehr wechselnd und hauptsächlich abhängig von der Rasse des Tieres und dem Klima, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Abstammung resp. Art der Wolle			Fett- gehalt	Autor
Wolle eines in der Ebene gezogenen S Wolle des Vollblut-Rambouilletschafes Pechschweißwolle		•	14,66 34,19 27,00	"Schulze u. Barbieri Ed. Heiden
Rohwolle aus Neuseeland		•	16,6	Herbig
" vom australischen Festland.			16,0	"
" aus Südamerika (Buenos-Ayre	es)		13,2	"
" aus Rußland (Schweißwolle)			6,6	22

<sup>1)</sup> Goldberg, Chem. Ztg. Rep. 1894, 1230.
2) Lewkowitsch, Analyst 1900, 321.

a) Röhmann, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. 5, 110 (1904).

Darstellung. Die Gewinnung des rohen Wollfettes geschieht auf zweierlei Art; entweder durch Extraktion mit flüssigen Lösungsmitteln (Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzin, Amylalkohol, Äther, Naphtha usw.) oder und hauptsächlich durch Wasser mit alkalischen Flüssigkeiten, bestehend aus Flußwasser und verfaultem Menschenharne, oder mit verdünnten Seifenlösungen, oder mit schwachen Sodalösungen, die kein freies Alkali enthalten dürfen. Diesem Waschen geht ein Entschweißen durch Behandeln mit Wasser und ein darauffolgendes Spülen mit Wasser voraus. Die Wollwaschwässer stellen eine Emulsion des Wollfettes in einer Seifenlösung dar. Um das Fett daraus zu gewinnen, verfährt man wie folgt:

Die Wollwaschwässer werden gewöhnlich in großen Zisternen gesammelt und durch Zusatz von Schwefelsäure versetzt, wobei eine Fettsubstanz nach oben steigt (rohes Wollfett, rohes Wollschweißfett), die eine verschiedene Zusammensetzung hat, je nachdem die Wollwaschwässer gesondert gehalten werden oder mit den Seifenwaschwässern der gewalkten Stoffe zusammen aufgefangen werden. Das Gemisch von neutralem Fett und Fettsäuren wird filtriert, dann kalt gepreßt, um das Wasser zu entfernen, hierauf warm gepreßt, um die groben, festen Verunreinigungen zu entfernen.

Oder nach Vohls¹) Vorschlag werden die Alkaliseifen durch Fällung mit Chlorkalzium in unlösliche Kalkseifen verwandelt und das Gemisch des Wollfettes und der Kalkseifen durch Zusatz von Salzsäure in ein Gemisch von Wollfett und freien Fettsäuren verwandelt.

Das so erhaltene Produkt ist das rohe Wollfett, das stark wasserhaltig und dunkel gefärbt ist; es wird deshalb einer Reinigung unterworfen, indem man es zuerst mit Schwefelsäure und dann mit Wasser kocht und längere Zeit zum Absetzen stehen läßt. Das Bleichen des Fettes erfolgt durch eine Lösung von Kalium- oder Natriumbichromat in verdünnter Schwefelsäure, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur des Gemisches den Schmelzpunkt des Fettes nicht viel übersteigen darf.

Das Wollschweißfett, das durch Extraktion der Wolle mit flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen wird, enthält nur die natürlichen Bestandteile, nämlich freie Fettsäuren, neutrale Ester und freie Alkohole nebst Kalisalzen von Fettsäuren. Wie andere Naturprodukte variieren auch die Wollschweißfette verschiedenen Ursprungs, wie die nachstehende Tabelle zeigt, die die Werte einiger durch Extraktion von Rohwolle mit Äther gewonnener Wollfette bringt.

(Tabelle s. Seite 518.)

Eigenschaften. Das wasserfreie Wollfett bildet eine hellgelbe, durchscheinende Substanz von einem schwachen charakteristischen Wollgeruch, zäher, schmieriger Beschaffenheit. Das rohe Wollfett ist eine schmierige, unangenehm riechende, gelbe oder braune Masse. Das Fett

<sup>1)</sup> Vohl, Dinglers Polyt. Journ. 185, 465 (1867).

Ursprung des Wollfettes	etusdenA. >	Kalisalze im Woll- fett als Kalium- oleat berechnet	Farbe	Konsistonz	Säure- zahl	Gesamt- säure- zahl	Jod- zahl	Reichert- Ida Sahl	Ver- seifungs- zahl	Un- verseif- bare Alko- hole	Autor
Neu-Seeland-Wolle	16	4,9	dunkelrot	etwas weich im frischen Zustan- de. wird härter	14,3			1	110,5 bis 43,6 bis Herbig 110,7 43,9	43,6 bis 43,9	Herbig
				b. Aufbewahren							
Australische Wolle	16	4,24	bräunlich-	etwas weich und 15,5	15,5	İ	ĺ	1	112,7 bis		κ
			gern	bleibt so beim Aufbewahren					2,011	-	
Südamerikan. Wolle	13,2	9,25	gelblich-	ziemlich hart	13,2	1		1	98,7 bis 43,1 bis	43,1 bis	*
			olivengrün						90,3	45,0	
Russische Wolle	6,6	24,4	schmutzig- braun	weich bei 20°C	13,9	1		l	94,2 bis 95,9	38,7 bis 39,1	n
1			hellbraun	schmilzt bei	27,4			1	100,3	55,12	Lewkowitsch
				30,6°C							
1	1	1			1	101,0	20,5	6,7			Ulzer u. Seidel
	1				1	2,96	21,1	6,6		1	n n
1	1			1	10,65	105,58	23,69	5,91	146,02		Utz
						114,8 bis 121,2			-		Cochenhausen
		-	-			1	35,3				Visser

ist in Chloroform, Äther und Äthylazetat leicht löslich, in Wasser aber unlöslich, und trotzdem zeichnet es sich durch die eigentümliche Eigenschaft aus, beträchtliche Mengen von Wasser aufzunehmen, unter Bildung einer vollständig homogenen Masse. So kann man auf diese Weise Wollfett mit 80 % Wasser vermischen. Das im Handel unter dem Namen "Lanolin" bekannte Produkt stellt ein Gemenge von neutralem Wollfett mit 22—25 % Wasser dar. Das reine Wollfett befindet sich im Handel entweder im wasserfreien Zustande unter dem Namen "Adeps lanae" oder im wasserhaltigen Zustande unter dem Namen "Lanolin". Die Namen Aguin, Alapurin, Laniol, Anaspalin, Vellolin bezeichnen auch Handelsprodukte des Wollfettes.

Nach der Angabe von E. Dietrich¹) läßt sich die "Wasseraufnahmefähigkeit" des Lanolins und anderer Fette in der Weise bestimmen, indem man je 100 g Fett bei 15°C so lange mit Wasser versetzt, als noch eine homogene Mischung bestehen bleibt. Dietrich fand auf solche Weise, daß Lanolin 105°/o Wasser aufnimmt, daß ein Gemisch von 80 Teilen Lanolinum anhydricum und 20 Teilen Olivenöl eine Aufnahmefähigkeit von 320°/o Wasser zeigte, daß ferner von einer Mischung von 20 Teilen weißem Wachs und 80 Teilen Ölsäure 228°/o Wasser aufgenommen werden, daß auch Butterfett 165°/o aufnimmt, während die Aufnahmefähigkeit von Schweinefett und Paraffinsäure eine geringe ist, nämlich 15°/o resp. 4°/o Wasser.

Durch wässerige Ätzalkalien gelingt es nicht, Wollfett vollständig zu verseifen, ebensowenig durch langes Kochen mit alkoholischem Kali; erst Natriumalkoholat oder metallisches Natrium und absoluter Alkohol oder alkoholisches Kali unter Druck bewirken eine rasche Verseifung.

(Physikal. und chemische Konstanten des Wollwachses s. Seite 520.)

Physikalische und chemische Konstanten der Fettsäuren des Wollfettes

Erstarrungs- punkt	Schmelzpunkt	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl	Autor
40	41,8	327,5	17	Lewkowitsch

Physikalische und chemische Konstanten der Alkohole des Wollfettes

Erstarrungs- punkt	Schmelz- punkt °C	Mittleres Molekular- gewicht	Jodzahl	Azetylzahl	Autor
28	33,5	239	$\left\{\begin{array}{c} 36\\ 26,4 \end{array}\right\}$	143,8	Lewkowitsch

<sup>1)</sup> E. Dietrich, Helfenberger Annalen 1889.

Physikalische und chemische Konstanten des Wollwachses

	ezifisches ewicht	• Erstarrungs-	Schmelz- O punkt	Säurezahl	Verseifungs- zabl	Jodzahl	> Fettsäuren	% Alkohol	Reichert- Meißlsche Zahl	Brechungsexponent bei 40°C	Autor
15	0,973		_	_				_			Schädler
17	0,9449				_						Rosauer
17	0,9413				_	_					Rosauer
$\frac{98,5}{15,5}$	0,9017				98,3						Allen
	0,9322 bis 0,9442	37,5 bis 40,0	35,5 bis 37,1	0,28 bis 0,7	bis	15,32 bis $17,61$	72,88 bis 76,38		4,68 bis 6,88	1,4781 bis 1,4822	Utz
50	0,912	38,0 bis 39,8	40,0 bis 41,5	4,31	1,27	15	_		Reichertzahl 6,16		Lomidse
******		30 bis $30,2$	31—35 39—45	} —	102,4	25,9 bis 26,8	59,8	43,6			Lewko- witsch
gerstelsen		_	39 bis 42,5		_						Stöckhardt
	_		36—41		_	_ '	_	_	-	<b> </b>	Benedikt
		_		0,8 bis 1,33	105		16		_		Ulzer
	_			· —	<b>—</b> .	17,1 bis 17,6		. —		-	Lewko- witsch
		_			_	25,8 bis 28,9		51,8	_	_	Lewko- witsch

# Chemische Konstanten der neutralen Ester des Wollfettes

Verseifungs- zahl	Fettsäuren	Alkohole	Autor
96,9	56,66	47,55	Lewkowitsch

Zusammensetzung. Die chemische Zusammentzung des Wollfettes ist noch nicht vollständig bekannt, sie hängt von der Darstellung ab, ob das Wollfett durch Extraktion oder durch Waschen mit Sodaoder Seifenlösung und darauffolgende Zersetzung mit Säuren dargestellt

wurde. Nach dem ersten und zweiten Verfahren gewonnenes Fett enthält die in ihm natürlich vorkommenden fettsauren Kalisalze, während diese Salze in einem nach dem dritten Verfahren erhaltenen Fette fehlen, dagegen sind 20—28 % Fettsäuren der zum Waschen benutzten Seife vorhanden.

Das Wollfett besteht wahrscheinlich aus einem Gemisch von Fettsäureestern und freien Alkoholen. Von den Fettsäuren sollen nach den Angaben von G. de Sanctis¹) folgende vorhanden sein: hauptsächlich Palmitinsäure und Cerotinsäure, wenig Kapronsäure und Ölsäure, sowie geringe Mengen von Stearinsäure, Isovaleriansäure und Buttersäure. Ferner haben Darmstädter und Lifschütz im Wollfett auch folgende Säuren nachgewiesen: Myristinsäure, Karnaubasäure, eine Dioxyfettsäure  $C_{30}H_{60}O_4$ , Lanocerinsäure und die sogenannte Lanopalminsäure  $C_{16}H_{32}O_3$ .

Darmstädter und Lifschütz konnten weder Palmitinsäure noch Stearinsäure nachweisen. Auch die Gegenwart der von Bornträger angegebenen Margarinsäure wurde von Fahrion<sup>2</sup>) bezweifelt. Auch die von Bornträger<sup>3</sup>) angegebene 62,3% Ölsäure im Wollfett ist als unrichtig zu betrachten, weil die niedrige Jodzahl der Fettsäuren auf nur geringe Mengen Ölsäure hindeuten.

Ferner hat Lewkowitsch<sup>4</sup>) nachgewiesen, daß unter den Fettsäuren hydroxylierte Fettsäuren vorkommen, da sie leicht die Elemente des Wassers, unter Bildung innerer Anhydride oder Laktone, bei einer etwas über 100° C liegenden Temperatur verlieren und ferner, daß sie beträchtliche Mengen von Essigsäureanhydrid unter Bildung von azetylierten Säuren assimilieren.

Von Alkoholen sind im Wollfett enthalten:

Cholesterin, Isocholesterin, Cerylalkohol, ferner nach Marchetti<sup>5</sup>) etwa  $10\,^{0}/_{0}$  Lanolinalkohol  $C_{12}H_{24}O$  und nach den Angaben von Darmstädter und Lifschütz<sup>6</sup>) Karnaubylalkohol  $C_{24}H_{50}O$ , der durch Oxydation in Karnaubasäure übergeht, ein hydrolysiertes Cholesterin und drei andere noch nicht näher untersuchte Alkohole.

(Chemische Zusammensetzung des Wollfettes s. Seite 522.)

Wollfett ist optisch aktiv. Es wurden beobachtet:  $[\alpha]_D = +6.7^{\circ}$  C,  $[\alpha]_D^{35} = +8.55^{\circ}$  C (in 25 prozentiger Chloroformlösung);  $[\alpha]_D = +2.8^{\circ}$  C in 25 prozentiger Benzinlösung. Eine Probe von russischem Lanolin zeigte bei einer Temperatur von  $42-48^{\circ}$  C eine Rechtsdrehung von  $8.8^{\circ}$  C, bei einer niedrigeren Temperatur hörte die Polarisation auf. Rakusin beobachtete beim Lanolin eine Rotationskonstante von +10.2 bis +11.2 Sacharimetergraden.

2) Fahrion, Chem. Ztg. 1900, 978.

4) Lewkowitsch, Chem. Ztg. Rep. 1896, 65.

<sup>1)</sup> G. de Sanctis, Gaz. chim. ital. 24, 14 (1894).

<sup>3)</sup> Bornträger, Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 505 (1909).

<sup>5)</sup> Marchetti, Gaz. chim. ital. 1895, 25; Chem. Ber. 29, 19 (1896).

<sup>6)</sup> Darmstädter und Lifschütz, Chem. Ber. 29, 618, 1474, 2890 (1896).

Chemische Zusammensetzung des Wollfettes nach Darmstädter und Lifschütz (Lewkowitsch)<sup>1</sup>)

	Wollfett du	ırch Amylalk	ohol in zwei	Anteile zerl	egt
	tandteil (10 bis ettes)bestehtaus	B. Weicher	: Bestandteil (8	35% des Wollfe	ttes) besteht aus
- \			b) Alkoholen alk	$(55-60^{\circ})_{o}$ zer cohol in zwei Fr	rlegt durch Methyl- raktionen
a) Säuren (etwa 60 %)	b) Alkoholen	a) Säuren (40—50%)		zerlegt in zwei ippen	II. Fraktion enthaltend
			Gruppe I	Gruppe II	enthattend
Lanocerin-	Ceryl-	ÖligeSäure (	Ceryl-	Neben )	
säure	alkohol	40°/o	alkohol	wenig Ce-	Alkohol 2a
Lanopal-	Karnaubyl-	Myristin-	Karnaubyl-	ryl- und	
minsäure	alkohol	säure	alkohol	Karnaubyl-	Alkohol 2 b
Myristin-		Karnauba-		alkohol, Iso-	
säure	Cholesterin	säure {		cholesterin }	Alkohol 2 c
Karnauba-		(keine		verschie-	
säure		Lanocerin-		den von	$2a(3-4^{0}/ov.B)$
Ölige Säure		säure und		Schulzes	$2b(6-7^{0}/ov.B)$
Flüchtige		Lanopal-		Isocholeste-	
Säure		minsäure) (		rin )	2 c (50-54°/o
1					von B)

Die Säurezahl des rohen Wollfettes hängt von der Art der Darstellung ab. Da durch Waschen mit Seife die Fettsäuren der Seife sich gleichfalls in dem Fette befinden, so wird dadurch die Säurezahl bedeutend höher. Nach v. Cochenhausen²) betrug die Säurezahl in einem derartigen Wollfett 49,46, während die durch Extraktion gewonnenen Fette bedeutend niedrigere Säurezahlen gaben (s. Herbig, Tabelle S. 519).

Die Säurezahl des Lanolins darf nach B. Fischer 2,8 nicht übersteigen. Eine Probe von Lanolinum anhydricum gab nach Ulzer die Säurezahl 0,8, eine Probe von Adeps lanae 1,33 und nach Benedikt 0,54. Nach Utz schwankte die Säurezahl in 4 Proben zwischen 0,28 und 0,70, während Lomidse<sup>3</sup>) in einer russischen Lanolinprobe die Säurezahl 4,31 fand.

<sup>1)</sup> Lewkowitsch, Jahrb. d. Chem. 8, 405.

v. Cochenhausen, Dinglers Polyt. Journ. 303, 283 (1897).
 Lomidse, Pharm. Journ. 40, 487 (1901); Chem. Ztg. Rep. 1902, 43; Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 9, 83 (1902).

#### Destilliertes Wollfett

Unterwirft man das Wollfett der Destillation mit überhitztem Wasserdampf, so erhält man das sog. "destillierte Wollfett", das hauptsächlich aus freien Fettsäuren nebst geringen Mengen von Cholesterinen, Cholesterinestern und Kohlenwasserstoffen besteht.

Bei der Destillation werden die Ester nach Lewkowitsch<sup>1</sup>) unter gleichzeitiger partieller Zersetzung der freien Fettsäuren gespalten, wobei zunächst ein aus Kohlenwasserstoffen bestehendes leichtes Öl destilliert. Hierauf folgen schwere Destillate, die in einen flüssigen und einen festen Anteil durch Abkühlen und Kristallisieren getrennt werden, analog den destillierten Fettsäuren aus Talg, Palmöl usw., so daß folgende Produkte erhalten werden: "Olein", das hauptsächlich als Wollöl zum Einfetten von Wollgarnen vor dem Verspinnen, und "Stearin", das als Appreturmittel oder in der Seifen- und Kerzenfabrikation Verwendung findet.

Folgende Tabelle bringt die von Gill und Mason<sup>2</sup>) erhaltenen Zahlen für Oleine und einige Mineralöle:

	Spezifisches Gewicht	Brom- Additionszahl	Brom-Sul)- stitutionszahl	Optische Rotation	Brechungs- exponent bei 20°C
Reine Oleine $ \begin{cases} B & \cdots & \cdots \\ C & \cdots & \cdots \end{cases} $ Olein von zweifelhafter Reinheit	0,896 0,902 0,896 — 0,853 0,859	28,8 25,1 21,5 3,8 5,7 4,4	14,8 16,8 9,0	10 64	1,4991 1,4948 1,4921
von "White Rose"		9,0	12,85	9047	1,4850

Das destillierte Wollstearin bildet eine harte, feste, weiße Substanz, die sich vom Handelsstearin durch das Fehlen der kristallinischen Struktur unterscheidet, zeigt starke Isocholesterinreaktion und hat eine hohe Jodzahl. Es besteht hauptsächlich aus freien Fettsäuren, da fast die ganze Menge der Kohlenwasserstoffe durch Pressen entfernt worden ist.

(Physikal. und chemische Konstanten des Wollstearins s. Seite 524.) Die freien Fettsäuren sind auf Stearinsäure berechnet. In der von Hübl untersuchten Probe lag der Schmelzpunkt der Fettsäuren bei  $41.8^{\circ}$  C, der Erstarrungspunkt bei  $40^{\circ}$  C.

Die Untersuchung des destillierten Wollfettes, des "Wolloleins" und des "Wollstearins" umfaßt die Bestimmung der freien Fettsäuren, der neutralen Ester (Wachse) und des aus Kohlenwasserstoffen und Cholesterinen bestehenden unverseifbaren Rückstandes.

<sup>1)</sup> Lewkowitsch, Journ. Soc. Chem. Ind. 8, 90 (1889). 2) Gill und Mason, Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 665.

Die von J. Marcusson<sup>1</sup>) ermittelte Zusammensetzung und Eigenschaften des Wolloleins verschiedener Herkunft sind in der nachstehenden Tabelle angeführt:

	Äußere Erscheinung im 15 mm Reagenz- glas	Spezifisches Gewicht bei 15° C	Verseifbare Bestandteile	Unverse Bestan Kohlen- wasser- stoffe		Sonstige Bestandteile
Reines destil- liertes Woll- olein Franzö-	mäßig zähflüssig, braun, klar, grün fluoreszierend, nach Wollfett riechend mäßig zähflüssig,			52,7 38	5 9	0,8% Wasser und in Wasser lösliche Bestandteile 2% Wasser
sisches Olein	braun, durch- scheinend, nicht fluoreszierend, nach Wollfett riechend		(Jodzahl 42,5 Mol Gew. 299)		,	und in Wasser lösliche Bestandteile, Spuren von Mineralölen
Eng- lisches Olein (harz- haltig)	zähflüssig, braun, undurchsichtig, nicht fluores- zierend, nach Wollfett riechend		10% Fichten- harz 41% Fettsäuren (Jodzahl 45,9 Mol Gew. 298)		12	4% Wasser, geringe Mengen in Wasser löslicher Bestandteile, Spuren von Mineralsäuren

Physikalische und chemische Konstanten des Wollstearins

Spezifi Gewick		Er- Starrungs- punkt	Schmelz- O punkt	» Wasser	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Freie Fett- säuren	Neutral- ester	Unver-	Autor
0,9193	0,836	45	48	0,6		_	88,6	2,11	0,49	Hurst
0,9944		53,5	57	1,48	_	_	76,3	7,7	0,4	"
		—	_	2,85			72,13		3,12	"
-		41,5				33,7	98,9			Lewkowitsch
en-ur-enn			_						7,2	"
-	-	40,0	42,1	-	169,8	36,0				v. Hübl

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) J. Marcusson, Mitt. d. Techn. Vers.-Anst. Berlin 21, 48 (1903).

#### Insektenwachs

Chinesisches Insektenwachs, Chinesisches Baumwachs. — Cire d'insects. — Insect wax, Chinese Wax. — Cera d'insetti

Vorkommen. Das Insektenwachs wird von der Schildlaus Coccus ceriferus Fabr. = Coccus Pella Westwood auf der chinesische Esche Fraxinus chinensis Roxb. produziert.

Die Zucht des Wachsinsektes und die Erzeugung des Wachses durch dasselbe stellen zwei verschiedene Prozesse dar, die sich mit Vorteil nur an zwei verschiedenen Orten vollziehen. So wird in Kientschang die Esche gepflanzt und auf diesem Baume lebt und vermehrt sich das Wachsinsekt, sondert aber sehr wenig Wachs ab. Die Larven dieses Insektes erscheinen im Frühjahr auf den Zweigen der Esche in Form von zahlreichen braunen, erbsenförmigen Schuppen. Ende April werden diese Schuppen von den Eingeborenen gesammelt, sorgfältig in Pakete von etwa 1 Pfund eingepackt, um die Larven während des Transportes gegen Wärme zu schützen, und nach Kia-ting-fu geschickt. werden die Pakete in kleinere Säckchen umgepackt, von denen 6 oder 7 in einen Beutel aus Palmblatt eingehüllt und an die Baumzweige gehängt. Nach wenigen Tagen beginnen die Insekten auszukriechen und verbreiten sich wie ein bräunlicher Überzug über die Zweige, ohne jedoch die Blätter zu berühren. Allmählich, während das Insekt wächst, bedeckt sich die Oberfläche der Zweige mit einer weißen Substanz, dem weißen Wachse, das durch direkte Wachsausscheidung aus dem Körper des Weibchens, sowie der jungen Insekten entsteht. In der zweiten Hälfte des August werden die Zweige abgeschnitten, soviel Wachs als möglich abgekratzt und dann mit Wasser ausgekocht, wobei sich das Wachs auf der Oberfläche ansammelt. Das so erhaltene Wachs wird umgeschmolzen und in tiefe Pfannen gegossen, wo es zu einer durchscheinenden kristallinischen Substanz erstarrt.

Eigenschaften. Das Insektenwachs ist gelblich-weiß, geruchund geschmacklos, glänzend, kristallinisch, dem Walrat sehr ähnlich, aber bedeutend härter, brüchiger, spröder, fast pulverisierbar. In Alkohol, Azeton und Äther ist es sehr wenig löslich, löst sich sehr leicht in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, aus dem es in Kristallen erhalten werden kann.

(Physikalische und chemische Konstanten des Insektenwachses siehe Seite 526.)

Zusammensetzung. Das Insektenwachs besteht nach Brodie<sup>1</sup>) hauptsächlich aus fast reinem Cerotinsäure-Cerylester,  $C_{26}H_{53} \cdot C_{26}H_{51}O_2$ , das aus dem Wachs durch wiederholtes Umkristallisieren aus Petroläther erhalten werden kann. Herbig nimmt an, daß im Wachse noch eine hochmolekulare Säure, von der Formel  $C_{29}H_{58}O_2$ , ferner eine niedrige Säure und ein zweiter Alkohol wahrscheinlich enthalten sind.

<sup>1)</sup> Brodie, Liebigs Ann. 67, 199 (1848).

-	ezifisches ewicht	Erstarrungs- punkt ° C	Schmelz- punkt °C	Ver- seifungs- zahl	Fett- säuren	Alko- hole	Jodzahl	Autor
15	0,926						_	Gehe
15	0,970		82-83					Schädler
15	0,970	80,581,0	81,5—83,0	63,0	_			Allen
$\frac{99}{15}$	0,810		-	_		_		;;
15	0,970		82	93,0			1	Marpmann
_			81,5-83,0	80,5	_			Henriques
_		_	80,5				_	,,
-	-	_	81,0	77,91		_		Herbig
				91,65	51,54	49,51	1,4	Lewkowitsch
	-			80,4	-	_	_	,,

Physikalische und chemische Konstanten des Insektenwachses

Verwendung. In China und Japan dient das Insektenwachs seiner Schwerschmelzbarkeit wegen zur Kerzenfabrikation, ferner zum Appretieren und Glänzendmachen von Seide und Papier, sowie zur Firnisdarstellung und zum Polieren von Möbeln und Leder.

# **Psyllawachs**

Vorkommen. Dieses Wachs wird von Psylla Alni, einer auf den Blättern von Alnus incana lebenden Aphide, ausgeschieden.

Darstellung. Die Insekten werden zuerst mit heißem Äther extrahiert, um die Glyzeride zu entfernen, und dann mit Chloroform.

Eigenschaften. Das Psyllawachs kristallisiert in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 96°C. Es ist in heißem Äther unlöslich, in kaltem Chloroform wenig, in heißem Chloroform und Benzol leicht löslich. Psyllawachs ist der Psyllostearylester des Psyllostearylalkohols.

(Weniger bekannte Tierwachse s. Seite 527.)

#### Walrat

Spermazet. Sperma Ceti, Cetaceum. — Cétine, Ambre blanc, Blanc de baleine. — Spermaceti, Cetin. — Spermaceto

Vorkommen. Walrat findet sich in besonderen Höhlen der Schädelknochen und in dem Speck des Pottfisches oder Kachelot, Physetermacrocephalus Linn., des Entenwales Hyperoodon rostratus sowie anderer Wale, wie Delphinus tursio Linn und Delphinus edentulus Linn durch die tierische Wärme im Walratöl gelöst und scheidet sich nach dem Tode kristallinisch ab. Das Walratöl wird abgeseiht, die zurückgebliebene kristallinische Masse ausgepreßt und mit einer schwachen

Weniger bekannte Tierwachse

				Weni	ger be	kannte	Weniger bekannte Tierwachse	chse				
		Spezifi- sches Gewicht bei 15°C	Schmelz- punkt	Butter- refrakto- meter bei 84°C be- rechnet	Säure- zahl	Ver- seifungs- zahl	Differenz 5—4	Ver- hältnis- zahl	Jodzahl	ccm "1.0 KOH, für die in 80% Al- kokol lösl. Sänren er-	Kohlen- wasserstoffe	Autor
			ာ ့	für 40°	,					forderlich	%	
W)	Max.	ı	63,0	51,6	19,39	95,9	76,65	4,0	16,1	9,18		
$\mathbf{H}_{\mathbf{ummelbiene}} \left  \mathbf{M} \right $	Mittel	1	62,0	50,0 bis 51,0	19,0bis 19,2	95,0 bis 95,5	76,0 bis 76,5	3,95 bis 4,0	15,8 bis 15,9	5,0 bis 7,0		$\left. ight. i$
	Min.	1	62,0	49,5	18,41	92,12	73,71	3,93	15,76	4,92	l	
Cicade I	•	0,965		ı	2,8	6,36	1,88	11,29	1	-	9'01	Ahrens, Hett
" П "		0,965		1	7,3	97,95	90,65	12,41			8,2	u u
Hummelbiene.	•	0,973			7,8	48,3	40,5	5,2		1	25,1	r r
Ceroplastes ceriferus	erus											
ausgepreßt.		1,04	09			1					1	-
extrahiert .	•	1	55	l	l	1	1	1	1			I
Ceroplastes rubens	sus											
ausgepreßt.	•	1,03	09	1		1				I		1
		bei 23° C										
extrahiert.	٠	1	55		1	1	1	1			1	ļ

Lösung von Ätzkali oder Ätznatron behandelt, um das noch anhängende Öl aufzulösen resp. zu verseifen, mit Wasser abgespült und in kochen-

dem Wasser umgeschmolzen.

Eigenschaften. Der rohe Walrat bildet fingerdicke Platten, die gelblich und durchscheinend sind, von blättrigem Gefüge und ranzigem fischähnlichem Geruche. Der reine Walrat bildet eine weiße, schön glänzende, halb durchsichtige, blättrig-kristallinische, spröde, sich talkartig anfühlende Masse, die fast geruch- und geschmacklos ist und im geschmolzenen Zustande, auf Papier gebracht, einen Fettfleck hinterläßt.

Physikalische und chemische Konstanten des Walrates

Spezifisches   Spez		19611110	1100110							
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Gev		Er- Starrungs- punkt		Sänrezahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl	> Alkohole	Kritische Lösungs- temperatur	Autor
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		0.040		FO F4						Schädler
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1	•	5054	5054						
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			-	49 _47	0_5.17	125.8	_			
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	19			42-41	0-0,11	bis				
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$						136,6				
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	15	0,8922	_		_	_	_		-	
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	15	0,942	_	42	_	134,0	9,3	<b>-</b>	_	Fendler
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\frac{60}{15,5}$	0,8358	1							
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			48	49		128		51,48	-	Allen
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		מוט								
98   15,5   0,816   0,816	10,0	1 7	ľ	ļ						Kebler
15,5		0,8082								1100101
	15,5	0,816								
		_	43,4	43,5			_	—	-	Rüdorff
			bis	44,1						
		-	_	44		-	-		-	Wimmel
Becker Becker				1			1_			Barford
Henriques Henriques Lewkowitsch Visser		_				108.1		_		
Lewkowitsch Visser			_		<u> </u>					
- $        -$					-	bis				1
- $        -$						1				
$    \begin{vmatrix} 130,1\\-\\0\\0\\0\\0 \end{vmatrix}$ $ -$ Visser			-		-		3,8	51,48	3 -	Lewkowitsch
Visser					1					
(eitw)							<b>3</b>			Visser
_   _   _   _   _   _   117   Crismer										
					-	—		-	117	Crismer

Walrat ist in kaltem 90-prozentigem Alkohol unlöslich, in 98-prozentigem wenig, löst sich dagegen leicht in siedendem Alkohol, aus dem sich der größte Teil wieder kristallinisch ausscheidet. In Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff ist Walrat leicht löslich.

Zusammensetzung. Der Walrat besteht hauptsächlich aus dem Palmitinsäurecetylester vom Schmelzpunkte 48,9—55°C, außerdem sind noch wahrscheinlich andere ähnliche Ester im Walrat enthalten, da die Verseifungszahl des reinen Cetins 116,9 ist, sowie Glyzeride der Laurinsäure, Myristinsäure und Stearinsäure, von denen das Cetin durch Umkristallisieren aus Alkohol getrennt werden kann. Die von Lewkowitsch in einer Handelsprobe von der Verseifungszahl 122,3 gefundene Azetylzahl 23,3 deutet auf die Anwesenheit einer bestimmten Menge freier Alkohole hin.

Durch alkoholische Kalilauge wird Walrat leicht verseift und beim verdünnen dieser Lösung mit Wasser fällt Cetylalkohol aus.

Der Walrat kann nicht leicht verfälscht werden, da er durch jeden Zusatz seine charakteristischen physikalischen Eigenschaften auffallend ändert; so verliert er seine Durchsichtigkeit und die kristallinische Struktur. Zum schnellen Nachweis der Stearinsäure schmilzt man die Probe in einer Porzellanschale, rührt mit einigen Kubikzentimetern Ammoniak gut durch. Nach dem Erkalten hebt man den erstarrten Kuchen ab und säuert die Lösung mit Salzsäure an, wodurch die Stearinsäure ausgeschieden wird. Auf diese Weise läßt sich 1% Stearinsäure nachweisen.

Der reine Walrat enthält nur sehr geringe Mengen freier Fettsäuren. Lewkowitsch fand in einer Handelsprobe die Säurezahl 1,35 und Kebler in 12 Proben von Walrat 0,09—0,47. Eine höhere Säurezahl würde auf die Gegenwart von Stearinsäure oder Bienenwachs hindeuten, eine hohe Jodzahl zeigt einen Zusatz von Talg.

H. Dunlop hat reines Spermaceti untersucht und folgende Werte gefunden:

	Spermaceti		Schmelz- punkt	Er- starrungs- punkt ° C	Jod- zahl	Wachs- alkohole	Fett- säuren º/o
Cachelotöl v trahiert) . Cachelotöl v		• • • •	4141,5	41	_	54,22	49,78
trahiert) .			41-42		9,33	53,20	
Verläßlichen	Ursprungs	s, raffiniert	44-44,5	44	7,21	53,00	50,58
"	"	"	45,5—46	45,7	5,32	51,56	
<b>?</b> 7	"	<b>27</b>	45-45,5	45	5,50		-

(Fortsetzung dieser Tabelle s. Seite 530.)

		Freie Fett-	ρυ Ά	Wachsalko	hole
Spermaceti	punkt der Fett- säuren	säuren auf Ölsäure berechnet	Verseifungs- zahl	Schmelz- punkt °C	Jod- zahl
Cachelotöl vom Kopf (selbst extrahiert)	3233	_	129,0	46—46,5	
trahiert)			129,0	45,5—46	6,35
Verläßlichen Ursprungs, raffiniert	39,5-40		120,6	47-47,5	4,26
2) 2) 2)	_	0,10		47,5—48	
27 27 72		0,24	120,6	47,5—48	2,98

Verwendung. Walrat wird in der Kerzenfabrikation, zur Herstellung von Appreturmitteln und in der Pharmazie verwendet.

### Bienenwachs

Cire des abeilles. — Beeswat. — Cero d'ape.

Vorkommen. Bienenwachs stammt als Verdauungsprodukt von der Haus- oder Honigbiene, Apis mellifica oder mellifera Linq. (auch Apis cerifera, domestica, gregaria genannt), aber auch von verwandten Arten, wie Apis fasciata — Melipona fasciata, bei den Indianern "Fliegen der Engländer" genannt, die in Südamerika heimisch sind, italienische Apis ligustica in Ligurien, Apis unicolor auf Madagaskar und die in Südamerika und Westindien vorkommende Apis palida. Ferner wird von den drei in Vorderindien (Britisch-Indien) heimischen Bienenarten Apis dorsata, florea und indica das ostindische Bienenwachs, sogen. Geddawachs, auch Singaporewachs (D. Hooper)<sup>1</sup>), gewonnen.

Über die Bildung des Bienenwachses gehen die Ansichten auseinander. Während man nach Liebig keinen besseren Beweis für die Fettbildung aus Zucker finden kann, als den Prozeß der Wachsbildung in den Bienen, versucht Voit nachzuweisen, daß die Bienen das Wachs nicht aus Kohlehydraten bilden, sondern aus dem eiweißhaltigen Pollen. Andererseits wird dagegen angenommen (Schwamerdam²), Maraldi³), Reaumur⁴), Hoppe-Seyler)⁵), daß das Bienenwachs aus den Pflanzen, in denen es sich fertig gebildet vorfinde, bloß durch die Bienen gesammelt werde. Die Annahme, daß die Bienen das Wachs

2) Schwamerdam, Biblia naturae et Collect Acad. V. 237.

b) Hoppe-Seyler, Chem. Ber. 4, 810 (1871).

<sup>1)</sup> Hooper, Agricultural Ledger, Kalkutta 1904.

Maraldi, Observations sur les Abeilles Mem. de l'Acad. Sciens. 1712.
 Reaumur, Memoire pour servir a l'histoire des Insectes V, 403.

mit dem Pollen eintragen, ist nicht möglich (v. Schneider)¹), da der Wachsgehalt des Pollens nur sehr gering ist im Vergleich zu der Menge Wachs, die die Bienen bilden. Auch die Menge des Eiweißes ist viel zu gering, als daß man aus ihm das Wachs herleiten könnte. Ein Eiweißgehalt der Nahrung ist notwendig für die Honigbildung, in dem Sinne, wie jede Zellfunktion der Mitwirkung von Eiweiß bedarf. Da nun im Pollen das Wachs nicht zugeführt wird, müssen die Bienen es selbst produzieren. Das Material, aus dem das Bienenwachs entsteht, sind die Kohlehydrate der Nahrung, Dextrose und Lävulose.

Das Wachs der Bienen wird also erst im Körper der Bienen gebildet und zwar vermutlich in der sogenannten Wachsmembran, einer Schicht epithelialer Zellen, die zwischen der Kutikula und der inneren membranösen Auskleidung der Bauchsegmente liegt. Nach 18—24 Stunden und bei einer hohen Temperatur tritt an den vier letzten Bauchringen, den sog. Spiegeln, das Wachs in Form weißer, durchsichtiger Schüppchen wie Elfenbeinplättchen hervor, mit denen die Bienen ihre sechseckigen Zellen, die sog. Honigwaben bauen.

Die Bienen benutzen zum Zusammenkitten der Waben ein sogen. Vorwachs oder Propolis, das direkt von den Pflanzen zu stammen scheint. Dasselbe enthält nach den neueren Untersuchungen  $84^{\,0}/_{\rm 0}$  aromatisches Harz und  $12^{\,0}/_{\rm 0}$  Wachs. Das Harz erwies sich nach Borisch<sup>2</sup>) und Dietrich<sup>3</sup>) als ein Körper der Zusammensetzung  $C_{26}H_{26}O_8$  (Prepolisharz) und das Wachs bestand aus Cerotinsäure.

Darstellung. Nachdem die Waben vom Honig durch Auslaufen, Jungfernhonig, und Abpressen befreit sind, wird die zurückgebliebene Wachsmasse durch Schmelzen in kochendem Wasser von dem noch anhängenden Honig und anderen Verunreinigungen befreit und zum Erkalten in flache, hölzerne Gefäße, deren Boden mit Wasser angefeuchtet ist, gegossen.

Neuere Verfahren bestehen darin, daß man die Honigwaben schmilzt, das Wachs abfiltriert und einer Pressung unterwirft. Der Preßrückstand wird ausgekocht und dann wieder gepreßt. Der von der zweiten Pressung bleibende und noch etwa  $10-15\,^{\circ}/_{\circ}$  Wachs enthaltende Rückstand wird mit Lösungsmitteln extrahiert, wobei ein Wachs gewonnen wird, das von dem durch Pressen erhaltenen Wachs verschieden ist.

In den Bienenstöcken unterscheidet man drei verschiedene Abteilungen, honiggefüllte Waben, die das beste Wachs liefern, leere Waben— gereinigtes Wachs und schlechte oder schwarze Wachsteile.

Eigenschaften. In reinem Zustande ist das ausgepreßte Wachs vollkommen weiß, wird erst durch die Berührung mit dem Honig oder

<sup>1)</sup> v. Schneider, Annal. d. Chem. u. Pharm. 162, 235.

<sup>2)</sup> Borisch, Pharmac. Centralhalle 48, 929 (1907).

<sup>8)</sup> Dietrich, Chem. Ztg. 1907, 79.

Physikalische und chemische

	ezifisches Fewicht	Erstarrungs- punkt	Schmelzpunkt	Säurezahl	Ver- seifungszahl
bei °C		° C	• C		
15	0,965-0,975				
15	0,962-0,966			<del></del>	87,8—96,2
15	0,9640,968			18,6	90,496,2
15	0,964-0,970			18,37-20,94	90,1-98,99
15	0,9627-0,9656			20,6-21,09	93,5-97,1
15	0,959-0,966	60,5-62,8	63-64,4	19,04-20,9	
15	0,959	· ·	62,5-63,6	20,9—21,2	
$\frac{80}{15,5}$	0,8356		_	1	
$\frac{99}{15,5}$	0,8221	60,5	63	} _	
9899	0,827	62	63,5		
9899	0,818	61,5	63		1
	_	61,9-64,3	65	_	
	. —	_	-		
			69-70		_
******	_	_		20	95
		_		19,02-20,6	_
		_		20,6-21,09	93,5-97,1
				17—21,8	94,2-97,6
	_		_	<del> </del> -	97—107
	_		-		
	_	_	-	_ 1	
-		_	_		
				_	_

Blütenstaub gefärbt und je nach dem von den Bienen verwendeten Material ist die Farbe des Wachses eine mehr oder weniger hell- oder dunkelgelbe, oft sogar eine rötliche oder grünliche. Der Geruch des Wachses ist angenehm honigartig, tritt besonders beim Erwärmen hervor. Das Wachs ist fast geschmacklos, aber milde beim Kauen, wobei es an den Zähnen nicht anklebt, trocken und nicht fett anzufühlen (Unterschied vom talgartigen Wachs). Bei niedriger Temperatur ist es spröde, brüchig und nimmt Kreidestriche an, wenn es nicht mit Talg verunreinigt ist; bei gewöhnlicher Temperatur ist es zäh, im Bruche trocken und körnig; in der warmen Hand geknetet wird es sehr plastisch, gleichförmig,

Konstanten des Bienenwachses

Jodzahl	Reichert- Meißl-Zahl	Alkohol und Kohlen- wasserstoff (Unver- seifbares)	Fett- säuren %	Refraktion im Butter- refraktometer bei 4° C	Autor
	_	-	_		Hager
فسنعمو		_			Dietrich
	0,54		_	_	Hett, Ahrens Lewkowitsch
_		$\Big \Big\}$ -	<del></del>		Camille
_		_			Allen
		_		_	Mastbaum
		<u> </u>			Barfoed
-					Lafage
		_ `		_	Hübl
8,3-11,0					Buisine
-		55,58 —	146,77	} -	Lewkowitsch
				, _	Becker
7,8-8,9		_			Gyer
		55,25	-	_	Schwalb
	_	52,38	_	_	Allen, Thomsen
******	_	_	_	42,9—45,6	Berg

durchscheinend, und ohne besonderen Glanz, wenn kein Paraffin zugegen ist. Durch wiederholtes Umschmelzen unter Wasser oder durch Aussetzen an Sonnenlicht in der Form von Tropfen, Streifen oder Bändern erhält man weißes Wachs, das geruchlos und geschmacklos und spröder ist als das gelbe Wachs.

Das durch Extraktion erhaltene ist von dem durch Pressen gewonnenen Wachs verschieden. Es ist eine dunkelbraune, weiche, sich fettig anfühlende Masse von unangenehmem Geruch. Beim Auskochen mit Wasser gibt es an dasselbe einen gelben Farbstoff ab.

Das ostindische Bienenwachs ist eine grünlichgelbe, oft fast weiße Masse, die fest, zähe, plastisch, geschmeidig und doch hart ist, von angenehmem, oft fliederartigem Geruche. Die Plastizität dieses Wachses ist größer, als die des gewöhnlichen Bienenwachses, es wird daher als Zusatz zu brüchigen oder weichen, besonders afrikanischen Wachssorten benutzt.

In Wasser und in kaltem Alkohol ist das Bienenwachs unlöslich, löst sich aber in 50 Teilen kochenden Alkohols, wobei beim Erkalten sich die Cerotinsäure so vollständig ausscheidet, daß auf Zusatz von Wasser nur eine geringe Opaleszenz eintritt (Unterschied von Stearinsäure). In kaltem Äther ist es nur teilweise löslich, löst sich dagegen vollständig in 10 Teilen heißem Äther, sowie Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

(Physikalische und chemische Konstanten des Bienenwachses siehe Seite 532 und 533.)

Zusammensetzung. Das Bienenwachs ist nicht als einheitlicher Körper, sondern als ein Gemenge verschiedener Körper aufzufassen. Es finden sich hier die höchsten bekannten Glieder, sowohl der Fettsäurereihe, wie der gesättigten einatomigen Alkohole, unter gleichzeitigem Auftritt mehrerer homologer Glieder der Reihe nebeneinander, und durch die große Ähnlichkeit der Eigenschaften der hochmolekularen Fettsäuren und Alkohole wird eine glatte Trennung der Bestandteile des Bienenwachses wesentlich erschwert. Das Bienenwachs besteht hauptsächlich aus Cerotinsäure und Myricin (Palmitinsäuremyricylester),  $C_{15}H_{81} \cdot COO$ • C<sub>30</sub>H<sub>61</sub>, nebst geringen Mengen freier Melissinsäure, C<sub>30</sub>H<sub>60</sub>O<sub>2</sub> oder C<sub>31</sub>H<sub>62</sub>O<sub>2</sub>, ferner aus Myricylalkohol, freiem Cerylalkohol, C<sub>26</sub>H<sub>54</sub>O, und einem Alkohol von unbekannter Zusammensetzung, sowie aus Kohlenwasserstoffen, von denen Schwalb zwei isoliert hat: das Heptacosan, C<sub>27</sub>H<sub>56</sub>, vom Schmelzpunkte 60,5°C und Hentriacontan, C<sub>21</sub>H<sub>64</sub>, vom Schmelzpunkte 67 ° C. Außerdem sind auch Spuren ungesättigter Fettsäuren, verschiedene Farbstoffe und Riechstoffe, sowie geringe Mengen einer klebrigen, aromatisch riechenden Substanz, Ceroleïn genannt.

Das Verhältnis der freien Säure, der Cerotinsäure, zum Ester, dem Palmitinsäure-Melissylester, beträgt nach den Untersuchungen von Hehner, wie auch von Hübl 14:86. Der Gehalt an Kohlenwasserstoffen beträgt nach der älteren unrichtigen Angabe von Schwalb nur 5—6%, während A. und P. Buisine einen solchen von 12,7—13% fanden, was auch von Mangold bestätigt wurde. Kebler fand 12,5 bis 14,5%, Hett und Ahrens 12,8—17,35% Kohlenwasserstoffe. Der Gehalt an Fettsäuren betrug 46—47%, der Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen, d. h. Kohlenwasserstoffen und Alkoholen 52—55%.

Das Bienenwachs liefert bei der trockenen Destillation ein farbloses wässeriges Destillat (Wachsgeist), dann ein dickflüssiges, leicht erstarrendes Öl (Wachsbutter) und ein dünnflüssiges, brenzliches Öl (Wachsöl). Bei der trockenen Destillation des Bienenwachses erhielten Greshoff und Sack ein bei 240—250°C übergehendes öliges Destillat, das von ihnen in einen flüssigen und einen festen Bestandteil getrennt wurde. Der flüssige Anteil enthält einen Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_{15}H_{30}$ ; im festen Bestandteil findet sich noch unzersetztes Wachs und liefert bei der Verseifung eine feste Fettsäure,  $C_7H_{14}O_2$ , vom Schmelzpunkte 63°C. Die unverseifbaren Bestandteile enthalten einen bei 56°C schmelzenden ungesättigten Kohlenwasserstoff,  $C_nH_{2n}$ .

Das Bienenwachs unterliegt vielfachen Verfälschungen. Wasser und mineralische Substanzen, sowie Mehl und Stärke sind leicht zu erkennen. Besonders beliebt sind Zusätze von Talg, Paraffin, Japanwachs, Stearinsäure, Ceresin, Kolophonium, Karnaubawachs und Insektenwachs. Auch Mischungen aus Paraffin, Japantalg und Ceresin kommen als Bienenwachs in den Handel.

## Nachweis von Verfälschungen

Die Untersuchung des Bienenwachses auf Verfälschungen beruht auf den Ergebnissen, die bei der quantitativen hydrolytischen Spaltung oder Verseifung mit alkoholischer Kalilauge erhalten werden. Einerseits wird die zum Absättigen der freien Wachssäuren (Cerotinsäure) erforderliche Menge Kaliumhydroxyd (Säurezahl) festgestellt, anderseits die Menge Kaliumhydroxyd in Milligrammen, die zur Hydrolyse des Palmitinsäure-Melissylesters (Wachsester) — Ätherzahl oder Esterzahl — für 1 g Wachs nötig sind. Die Summe der Säurezahl und Ätherzahl bildet die Verseifungszahl.

Als Vorprobe zum Nachweis von Verfälschungen im Wachs wird die Probe in Chloroform gelöst. Reines Bienenwachs löst sich in Chloroform, dagegen sind Ceresin, Paraffin, Karnaubawachs und Wollfett darin nicht vollständig löslich. Gebleichtes (weißes) Bienenwachs ist nach Dietrich jedoch in Chloroform nicht löslich. Als Vorprobe eignet sich auch nach den Angaben von Prosio, Marpmann, Werder¹) die refraktometrische Untersuchung des filtrierten Wachses. Auch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes dürfte zur Erkennung von Verfälschungen nützlich sein. Selbstverständlich ist eine sichere Entscheidung dadurch nicht möglich, da auch leicht Kunstwachse von dem typischen spezifischen Gewichte des Bienenwachses hergestellt werden können.

Wie bereits erwähnt, liefern die Säurezahlen und Verseifungszahlen einen sicheren Anhaltspunkt über die Reinheit des Bienenwachses. Die Bestimmung der Säurezahl wird wie gewöhnlich in der Weise ausgeführt, daß man 3—4 g des Wachses mit 20 ccm 96 prozentigen Alkohol unter Erwärmen gleichmäßig verteilt und mit ½ normaler alkoholischer Kali-

<sup>1)</sup> Prosio, Marpmann, Werder, Chem. Ztg. 1898, 58.

lauge unter Zusatz von Phenolphtalein titriert, wobei darauf zu achten ist, daß das Wachs beim Titrieren nicht erstarrt.

Bei der Bestimmung der Verseifungszahl im Bienenwachse muß besondere Sorgfalt auf die Herstellung der Lösungen gerichtet werden. Die dazu erforderliche ½normale alkoholische Alkalilösung wird aus Kaliumhydroxyd hergestellt, da es sich vorteilhafter erwiesen hat als Natriumhydroxyd. Man löst 30—35 g Kaliumhydroxyd in etwa 200 ccm absolutem Alkohol, filtriert die Lösung und füllt sie dann zum Liter mit absolutem Alkohol auf. Absoluter Alkohol ist nicht durchaus erforderlich, aber er muß mindestens 96 prozentig sein, sonst wird die Verseifung des Wachses unvollständig. Auch muß das berücksichtigt werden, daß die Verseifung nach einer halben Stunde noch nicht beendet ist, daß zur vollständigen Verseifung mindestens ein einstündiges Kochen über freier Flamme erforderlich ist. Bei Anwendung von Natriumalkoholat geht die Verseifung leichter vonstatten.

Becker¹) hat zuerst auf die Verwendbarkeit der Verseifung bei der Untersuchung des Bienenwachses hingewiesen. Hehner²) zeigte, daß die Menge freier Fettsäuren im reinen Bienenwachse in einem bestimmten Verhältnisse zu den Säuren steht, die, an Alkohol gebunden, als Ester vorhanden sind. Er berechnete das Resultat der Verseifung in der Weise, daß er die Menge Alkali, die zur Sättigung der freien Fettsäuren verbraucht wurde, auf "Cerotinsäure", unter der Annahme, daß 1 ccm Normalkalilauge 0,410 g freier Säure neutralisiert. Die Menge Alkali, die zur Verseifung der Neutralester, d. h. des Palmitinsäure-Melissylesters verbraucht wurde, d. h. die Differenz zwischen Verseifungszahl und Säurezahl auf "Myricin" berechnet wurde, unter der Annahme, daß 1 ccm Normalkalilauge 0,676 g Myricin verseift habe. Die von Hehner erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle angeführt.

		Wachssorte				Cerotinsäure	Myricin º/o	Summe
Wachs	aus	Hertfordshire			•	14,35	88,55	102,90
<b>"</b>	77	2)				14,86	85,95	100,81
77	<b>37</b>	Surrey				13,22	86,02	99,24
77	7)	Lincolnshire				13,56	88,16	101,72
27	77	Buckinghamsl	iir	е		14,64	87,10	101,74
77	. 33	Hertfordshire				15,02	88,83	103,85
- 77	77	New Forest				14,92	89,87	104,79

<sup>1)</sup> Becker, Dinglers Polyt. Journ. 238, 79 (187).

<sup>2)</sup> Hehner, Analyst 8, 16 (1883).

		Wachssorte						Cerotinsäure	Myricin º/0	Summe º/o
Wachs	aus	Lincolnshir	e		•		•	15,49	92,08	107,57
77	77	Buckinghar	ns.	hire	3			15,71	89,02	104,73
"	"	Amerika						15,16	88,09	103,25
•	2)	Madagaska	r					13,56	88,11	101,67
77	77	Mauritius						13,04	88,28	101,32
77	-	27						12,17	95,68	107,85
77	77	"						13,72	96,02	109,74
23	77	Jamaika						13,49	85,12	98,61
לי	*)		•	Ī				14,30	85,78	100,08
77	77	" Mogadore	•	•				13,44	89,00	102,44
**	**	Melbourne	•	•	•	•	Ī	13,92	89,24	103,16
73	77		•	•			•	13,18	87,47	100,65
ני	"	Sydney .	•					13,06	92,79	105,85
77	**	Sydnoy .	•	٠	·	į	_	13,16	88,62	101,78
"	" ~ <b>}</b> ~ ~ ~	r berechnet	•	äh.		h f	ii w	13,10	00,02	202,10
		r berechnet ndfreies	е	аш	1110	11 1	uı			
								13,47	91,45	104,92
wacns	aus	Bayern .	•	•	•	•	•	•	84,90	97,68
**	77	Rußland.	•	٠	•	•	•	12,78	04,50	31,00

v. Hübl¹) berechnete die Resultate der Verseifung in der Weise, daß er die Säure- und Verseifungszahl in Milligrammen KOH angab. In einer Reihe von Wachsproben fand er die Säurezahlen zu 19 bis 21, meist 20, die Verseifungszahlen betrugen 92 bis 97, meist 95. Unter der Annahme, daß die höheren und niedrigeren Zahlen in der Regel zusammen vorkommen, ist er zum Schluß gekommen, daß die Menge der freien Fettsäuren in einem fast konstanten Verhältnis zu der Menge der Ester stehe und brachte die Säurezahl in ein Verhältnis zu der Verseifungszahl. Die Differenz zwischen der Verseifungszahl und Säurezahl hat er "Ätherzahl" genannt. Das Verhältnis ist 20:75 = 3,75 (75 ist die Differenz zwischen der Verseifungszahl 95 und der Säurezahl 20). Die Verhältniszahlen der Wachsproben lagen zwischen 3,6 und 3,8, Hübl nahm daher an, daß ein Bienenwachs, dessen Verhältniszahl von 3,7 abweicht, verfälscht ist.

<sup>1)</sup> v. Hübl, Dinglers Polyt. Journ. 249, 338 (1883).

In der folgenden sammengestellt.	folgen	den	Tabelle	le sind	die von		Hübl, Al	Allen und	anderen A	Autoren gefu	gefundenen Res	Resultate zu-
		۲.	НйЫ				Allen		Darchs	Durchschniftswerte nach anderen Autoren	ch anderen A	ntoren
	Säurezahl	[d.sz19.dł.Å.	-sganfiəsrə V Idss	-sintlädreV Idsa	Säurezahl	IdszrədfÄ	-sganfisersV Ides	-siatlädr9V Idss	Säurezahl	Ätherzahl	Ver- seifungs- zahl	Ver- hältnis- zahl
Bienenwachs,	08	75	д 3	α 7	UG	7.	'n	i i	10 01	0 H G H	100	
Bienenwachs,	ì	2	3	5	3	2	06	6),6	1321	0/7/	1.6—16	5,6—4,1
gebleicht.		1	I		24	7.1	95	2,96	1	1	1	1
Spermazet		1	1	1	Spuren	128	128	.		1	1	1
Karnaubawachs	4	75	79	19	48	92	80-84	9,5—15,5	25	71—78	08—92	14.2—39
Insektenwachs.	١	1	1	1	Spuren	63	63	-	1	80,4—93	80,4—93	
Japanwachs .	20	200	220	10	20	195	215	9,75	20	200-207	220-227	10 - 10,8
Myrtenwachs .	1	1			ന	205	808	63,3	3-30,7	130—186,3	133—217	43,3
Talg und Freb-	7	101	מ	ç	<u> </u>	) (	3	1				
Stearinsanre	Н	101	7.00	<del>1</del> 0	2	180	190	18,5	l		l	l
technische.	195	0	195	ı	200	0	200	1	1	1		-
Kolophomium (Harz)	110	1,6	112	0,015	180	10	190	9,0556	130—164	16-36	146-190	0.13-0.26
Paraffin und Ce- resin	0	0	0		0	0	0	1	1	1	l	1

Die nachstehende Tabelle bringt die von Buisine<sup>1</sup>) in ähnlicher Weise ermittelten Werte.

Wachssorte	Säure- zahl	Ver- sei- fungs- zahl	Äther- zahl	Ver- hält- nis- zahl	Säurezahl berechnet auf Cerotinsäure	Ätherzahl berechnet auf Myricin	Ätherzahl berechnet auf Palmitinsäure
Nord  Somme  Gatônois  Bretagne  Normandie .	19,02 19,56 19,48 20,50 20,59 20,01	91,2 94,3 91,7 93,6 92,8 94,7	72,18 74,74 72,22 73,10 72,21 74,60	3,74 3,80 3,70 3,56 3,55 3,71	13,90 14,30 14,24 15,01 15,05 14,69	86,97 90,06 87,02 88,08 87,01 89,89	32,93 34,10 32,95 33,35 32,94 34,03
Wachssorte	Cerotinsäure + Myricin	Wasser- s stoff für g 1 g Wachs	= Melissyl- alkohol	Melissyl- alhohol zu Palmitin- säure	1	l = Öl- ure	Kohlen- wasser- stoffe
Nord  Somme  Gatônois  Bretagne  Normandie .	100,87 104,36 101,26 103,04 102,06 104,58	57,5 53,5 54,5 53,6 55,1	56,58 52,64 53,62 52,74 54,21	1,65 1,59 1,60 1,60 1,58		= 10,90 = 12,11	12,98 13,39 12,72 13,78 13,68

Säurezahl  $\times$  7,308 = Cerotinsäure

Ätherzahl × 12,05 = Palmitinsäure-Melissylester (Myricin)

Kubikzentimeter Wasserstoff für 1 g Wachs  $\times$  0,984 = Melissylalkohol

	Cerotinsäure				15,01
Catânaia	Cerotinsäure Palmitinsäure .				33,35
Gatonois	Melissylalkohol .				53,62
(	Palmitinsäure . Melissylalkohol . Kohlenwasserstoffe	3			12,72
•				_	114.70

Die Säure- und Verseifungszahlen, sowie die "Verhältniszahlen" sind bei den echten Bienenwachsen der verschiedensten Provenienz fast konstant, wie die Werte der nachstehenden Tabelle zeigen.

(Tabelle s. Seite 540—545.)

<sup>1)</sup> Buisine, Monit. scient. (4) 4, 1134 (1890).

		1	2	8	4
	Zahl der Proben	Spezifi- sches Gewicht bei 15°C	Schmelz- punkt	Refraktion beobachtet bei 84°C, berechnet für 40°C	Säurezahl
Abessinien, roh		0,958	65,0		20,98
		0,958	64,2		18,9
" umgeschmolzen Max. (			64,5	44,7	21,0
" · · · Min.	5		63,5	44,5	19,94
Algier	28		63,5	44,6—44,8	20,0-20,5
Angola	_	0,960	63,5		19,6
Max (			·	44,1	19,89
Argentinien Min.	4		64,0	43,9	19,39
Max (			$64,\!5$	44,3	19,25
Australien Min.	4		64,0	43,9	18,76
Belladi	24		64,5	44,2	20,50
Benguela		0,961	63,0		19,30
Max.			64,0	45,9	20,58
" · · · Min.	4		63,5	45,2	20,31
Bissao		0,959	63,5		20,90
Max (		,	65,5	44,8	21,14
Bassao Wadda . Min. {	2	<u> </u>	65,0	44,6	20,93
Brasilien I		0,962	63,5		19,6
" II		0,963	63,5		18,3
,	47		65,5	43,5	18,9—19,2
Max (			65,5	44,6	20,28
Caiffa Min.	2	<b> </b>	65,0	44,4	20,16
Casablanca		0,959	63,5		18,6
Max.		<u></u>	63,5	44,6	21,14
"··· Min. (	5	_	63,0	44,4	19,88
Chile	_	0,960	65,0		19,7
,,	21		64,5	43,6	19,5-20,0
"	_	0,965			18,81
Deutschland	1427		63,5-64,5	44,3—44,7	19,2-20,4
" Bayern .		0,964			18,67
" Hannover		0,966			19,08
" Hessen .		0,964			19,15
" Holstein.		0,965			20,40
Max.	1.4		_		20,44
"··· Min. \	14		_		18,29
Domingo, hell	-	0,962	63,5		19,80

5	6	7	8	9	
Verseifungs- zahl	Differenz 5—4	Verhältnis- zahl	Jodzahl	ccm <sup>n</sup> / <sub>10</sub> KOH nach Buchner für die in 80°/ <sub>0</sub> Alkohol lösl. Säuren erford.	Autor
93,5	72,7	3,5			Dietze
94,6	75,7	4,0			"
101,5	80,78	4,03	12,66	5,04	,
96,39	76,40	3,83	10,41	4,14	Berg
98,599,5	78,5—79,0	3,8-3,9	9,0-10,5		2)
92,9	73,3	3,7	·	· `	Dietze
97,62	78,02	3,96	9,60	3,28	] n
96,40	76,86	3,85	9,42	3,14	Berg
96,95	77,70	4,04	9,71	2,24	1
94,64	75,08	4,00	9,23	2,02	) "
95,5—98,5	76-78	3,6-3,7	8,7-9,5	3,2-3,3	,,
93,1	73,8	3,8	_		Dietze
97,51	77,07	3,8	11,31	4,82	Down
97,02	76,93	3,74	10,76	4,79	Berg
95,4	74,5	3,6	_		Dietze
99,89	78,89	3,77	11,32	4,48	) B
99,82	78,75	3,72	10,68	4,26	$\left. \left. \right   ight.  ight$
89,5	69,9	3,6		_	Dietze
90,5	72,2	3,9	_	_	,,
96,0-96,5	76,5—77,5	4,0-4,1	9,0-9,5	2,5-2,6	Berg
99,26	79,10	3,92	7,98	3,36	1
98,10	78,82	3,89	7,39	3,14	} "
94,8	76,2	4,1	*	-	Dietze
100,94	81,06	4,08	13,01	5,15	Doma
99,17	79,17	3,75	9,56	4,93	Berg
91,14	71,7	3,6		_	Dietze
94,596,0	73,5—76,0	3,7-3,8	7,0	2,9-3,0	Berg
90,10	71,29	3,79	-	2,00	Ahrens u. Hett
82 - 97	7277	3,7-3,8	7,5-8,0	2,6-3,5	Berg
90,30	71,53	3,84	-		Ahrens u. Hett
91,20	72,12	3,78	-		21 21
91,89	72,74	3,80	-	4,70	27 27
93,85	73,45	3,65	_	4,34	77 77
92,35	71,91	3,50	_	_	Buchner
91,29	73,00	3,99	_	_	Duchuer
93,5	73,7	3,70	_	-	Dietze

		1	,	7	
			2	8	4
	Zahl	Spezi-	Schmelz-	Refraktion beobachtet	
	der Proben	fisches	nunkt	bei 84°C,	Säurezahl
	TIOOGH	Gewicht bei 15°C		berechnet	}
		Del 13 C	° C	für 40°C	
Domingo, dunkel		0,960	63,5		20,30
" Handelsm		0,960	63,5		20,0
Max.	5	-	65,0	45,1	21,63
" · · · Min. (	8		65,0	44,6	19,81
,,		0,967			20,11
Egypten	1		63,4	44,0	19,49
Haiti Max. {	4		65,5	43,9	20,16
Min.		_	64,5	43,9	20,09
Italien	77		64,5	44,5-44,9	21-21,5
**					
Kalifornien Max.	5	_	65,5	44,1	19,11
Min.	-		65,0	44,0	18,90
Korsika	1	0.001	66,5	44,1	19,74
Kuba		0,961	64,0	-	20,2
" · · · · Max. {	3	_	65,0	44,6	19,4
Madagaskar		0,960	64,0	44,0	18,20
	18	0,960	64,0	44.7 45.0	21,1
"	16	0,970	64,5—65	44,745,0	18,5—19,5 20,30
Marokko	212	0,510	63,5	44,7—45,2	19,8—21,3
		0,968		±±,1±0,2	20,94
Mazagan I		0,962	64,0		$20,3\frac{1}{2}$ $21,7$
"П		0,962	64,0		22,0
Mogador	184		63,5	44,445,0	19,6—21,5
Montenegro		0,960	64,0		20,2
Mozambique	_	0,958	63,0		20,0
77	1		$64,\!5$	44,7	20,43
77		0,967			18,80
Ostafrika, Deutsch .		0,965	62,0	<b></b> .	20,0
Max.	,		64,5	44,9	21,56
" " Min. {	4		63,0	44,3	19,39
yy       •     •	2	0,9489	62,2-62,5		17,48
		0,9645			$18,\!20$
Palenzia	_		64,0	44,2	19,40
			65,5	44,3	21,70
Palästina Min.	3	_	65,0	43,9	21,76
		1	,0	10,0	212,00

Verseifungs- zahl  Verhältnis- zahl  Verhältnis- zahl  Jodzahl  Jodzahl  Säuren erford.	r
94,4 74,1 3,65 — — Dietze	
93,8   73,8   3,70       "	
07.70 77.49 3.01 10.89 4.59	
94,64 74,69 3,52 9,84 2,68 Berg	
93,45 73,34 3,65 — 2,69 Ahrens u	ı. Hett
97,11 77,62 3,98 7,98 2,80 Berg	
97,51 77,42 3,85 9,19 3,02	
93,45 $73,29$ $3,02$ $8,46$ $2,13$ "	
98—99   75—77,5   3,5—3,8   10,75—   5,0—6,0	
12,75	
95,31   76,72   3,99   10,76   3,58	
94,15   $75,22$   $3,98$   $9,60$   $3,42$   "	
97,79   78,05   3,95   10,82   5,16   "	
95,2   75,0   3,7   —   —   Dietze	
99,89   80,85   4,24   10,98   3,14  } Berg	
93,24   75,04   4,12   9,45   2,12	
98,0   76,9   3,65   —   —   Dietze	
97—101   78—81   4,0—4,3   9—10   4—4,5   Berg	
96,80   76,50   3,77   —   5,91   Ahrens	a. Hett
95,5—98,0   75,5—78,5   3,75—3,95   10,5—12,7   5,3—6,1   Berg	
98,89   77,95   3,72   —   3,8   Ahrens 1	ı. Hett
102,8 81,0 3,8 — Dietze	
102,5 80,5 3,7 — , ,	
96,5—98   76,5—78,5   3,8—4,0   10,5—12,0   5,25—4,5   Berg	
92,7 72,5 3,6 — Dietze	
94,0 74,0 3,7 — ,	
101,99   81,76   4,04   11,32   3,58   Berg	
94,90   76,10   4,05     3,80   Ahrens	u. Hett
93,3   73,3   3,9   —   —   Dietze	
102,41 80,85 4,16 9,99 5,82 Berg	
100,10   76,48   3,75   8,38   4,03   100	
89,80   66,16   3,6-4,1   6,1-7,5   -	
84,34 Fendler	
95,0 75,60 3,80 12,05 4,26 Berg	
103,69   81,99   3,77   9,65   3,81  }	
102,69 81,13 3,74 9,27 3,36 7	

		1	2	3	4
	Zahl der Proben	Spezifi- sches Gewicht bei 15°C	Schmelz- punkt	Refraktion beobachtet bei 84°C, berechnet für 40°C	Säurezahl
Polen und Galizien .	19		63,5	43,2-43,7	19,2—19,5
Portugal		0,966			18,37
Max.	17		65,5		20,53
" · · · · Min. (	17		<b>64,</b> 0		16,71
Sierra Leone	1		64,0	44,5	21,28
Smyrna	1	<u></u>	64,5	44,3	21,28
Spanien Max.	5		66,5	44,6	19,67
Min. (			65,5	44,3	19,32
Schweden	1		63,5	43,9	20,09
Tangier I	_	0,959	63,0		20,6
" II		0,959	63,0		20,6
Tunis	-	0,961	64,0		20,2
" · · · · ·	1		65,0	44,5	18,90
Türkei	—	0,965			19,60
Valdivia Max.	5	<del>-</del>	65,0	43,4	20,30
Min.			64,5	42,9	19,53
Westafrika, Deutsch.	1	_	65,0	44,4	20,09
27 29		0,967			19,71
Zanzibar		0,959	63,0		19,90

Die meisten der in der Tabelle angegebenen Verhältniszahlen liegen in der Nähe von 3,8. Aus diesen Verhältniszahlen zieht Hübl folgende Schlüsse.

- 1. Findet man die Verseifungszahl einer Wachsprobe unter 92, während die Verhältniszahl der des reinen Wachses gleich ist, so ist Ceresin und Paraffin zugesetzt.
- 2. Ist die Verhältniszahl größer als 3,8, so ist ein Zusatz von Japantalg, Karnaubawachs oder Talg möglich. Liegt die Säurezahl dabei weit unter 20, so ist Japanwachs nicht vorhanden, wenn aber die Verhältniszahl kleiner ist als 3,6, so ist Stearinsäure oder Kolophonium zugesetzt.

Im allgemeinen haben sich die Angaben von Hübl mit wenigen Ausnahmen bestätigt. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, kommen manche Sorten von Bienenwachs vor, deren Zahlen über oder unter den Hüblschen Zahlen liegen, ohne daß dieselben irgendwelche Verfälschungen

5	6	7	8	9	
Verseifungs- zahl	Differenz 5—4	Verhältnis- zahl	Jodzahl	cem <sup>n</sup> / <sub>10</sub> KOH nach Buchner für die in 80 % Alkohol lösl. Säuren erford.	Autor
96,0-97,5	76,5—78,0	3,9-4,0	6,5—6,9	5,2-5,6	Berg
91,84	73,47	4,00		4,48	Ahrens u. Hett
95,91	77,78	4,30	14,0	3,70	) W41
88,54	70,49	3,61	6,7	1,10	Mastbaum
101,36	80,08	3,76	8,50	3,02	Berg
97,58	76,30	3,58	10,84	3,58	'n
98,70	79,38	4,11	10,98	3,70	1
96,04	76,65	3,94	10,76	3,25	) "
86,81	76,72	3,82	9,35	3,02	27
$99,\!4$	78,8	3,80			Dietze
100,3	79,7	3,90	_	_	"
95,3	74,9	3,70			,,
$91,\!28$	72,38	3,88	9,72	3,59	Berg
$92,\!18$	72,58	3,78		3,36	Ahrens u. Hett
96,67	77,28	3,98	9,11	2,34	Dona
95,11	75,81	3,87	8,37	2,12	Berg
96,32	76,23	3,79	10,25	4,36	<b>)</b> 1
92,40	72,69	3,69	_	4,90	Ahrens u. Hett
94,90	75,0	3,80	_		Dietze

enthalten. So sind in einigen echten Bienenwachsen folgende Zahlen gefunden worden.

		Säurezahl	Verseifungs- zahl	Differenz 2—1	Verhältnis- zahl	Autor
Ungarn.	•	23,0	90,6	67,6	2,89	Mangold
Afrika .		19,92	79,35	79,43	3,98	Buchner
Afrika .		17,4-20,5	90—98,4	69,7—81,2	3,93-4,5	Dietze
Schlesien		17,8	92,3	74,5	4,2	Weinwurm

Beim Bleichen erleidet das gelbe Bienenwachs Veränderungen, die auf die Säure- und Verseifungszahlen eine Wirkung ausüben; ferner erleiden auch die physikalischen und chemischen Konstanten beim Bleichen Veränderungen, die aus folgender Tabelle ersichtlich sind.

(Tabelle s. Seite 546 und 547.)

	Schmelz- punkt °C	Säurezahl
Echte gelbe Wachse	63—64	19—21
Wachse durch Luftbleiche erhalten nach Zu-		
satz von 3-5% Talg	63,5—64	21—23
Echtes gelbes Wachs	63,5	20,17
Dasselbe Wachs, durch Luftbleiche nach Zusatz von 5% Terpentinöl	63,5	20,2
Dasselbe Wachs, mit Wasserstoffsuperoxyd gebleicht	63,5	19,87
Echtes gelbes Wachs	63	20,40
Dasselbe Wachs durch Tierkohle entfärbt	63	19,71
" " " Permanganat gebleicht	63,7	22,63
71 77 27 20 27	63,5	21,96
" " " Bichromat gebleicht .	63,2	21,86
" " " " " "	64	23,43
Bienenwachs, weiß		22,4
" mit chem. Bleiche		24,0
" mit Luftbleiche	_ 1	19,87
mit chem. Bleiche I		22,02
" " " " II	_	24,0

In folgender Tabelle finden sich die Analysen von einer Anzahl

		Zahl der Proben	Schmelz- punkt ° C	Butterrefraktom. beobachtet bei 84° C berechnet auf 40° C	Säurezahl	Verseifungs- zahl
Ostindien		_	65		6,10	83,30
	, , , , , (		66	_	6,01	82,12
ſ	Max		63,5	44,8	8,96	106,10
,, {	Min	418	63,5	44,1	6,30	93,59
	Mittel.		63,0	44,3-44,7	7,0-7,5	96,0-101,5
Tonkin und	Max	281	63,5	45,1	8,41	97,02
Kochinchina 1	Min	201	63,0	45,7	7,21	93,27
China }	Max	4	66,5	45,5	9,52	105,07
	Min	4	66,0	45,4	9,03	104,37
" · · · ·			66,0		7,55	93,70
27			62 - 63		5,33	95,61
	Max		-		8,72	120,17
	Min	-	_		6,28	90,20

Verseifungs- zahl	Differenz 3—2	Verhältnis- zahl	Jodzahl	1 g Wasser- stoff liefert cm <sup>3</sup>	Kohlen- wasser- stoffe	Autor
91—95	7274	3,78—3,52	1011	52,5-55	13—14	Buisine
105—115	84-92	4,0-4,0	6—7	53,5—57	1112	27
93,5	73,33	3,63	10,9	53	13,5	Buisine
100,4	80,2	3,97	6,8	54,9	12,4	77
98,4	78,53	3,90	6,3	56,1	12,5	77
95,1	74,70	3,66	11,2	54,5	14,3	Buisine
93,2	73,49	3,72	11,4	53,6	13,3	"
103,3	80,67	3,56	2,6	_	_	17
99,2	77,24	3,51	5,8	55,5	13,3	>>
98,9	77,04	3,52	7,9	51	13,2	77
107,7	84,27	3,59	1,1	53,6	11,8	>>
98,5	76,1	3,41	_ 1		_	Henriques
95	71	2,96	_	_	_	Allen
94,82	74,95	3,77	_		-	Buchner
98,17	76,15	3,45			_	"
98,56	74,56	3,10	_	_	_	22

## chinesischer und indischer Bienenwachse:

Differenz 5—4	Verhältnis- zahl	Jodzahl	cm <sup>3 n</sup> / <sub>10</sub> KOH für die in 80 °/ <sub>0</sub> Alkohol löslicher Säuren erforderlich (nach Buchner)	Autor
77,20	12,1	10 10		$_{ m Buchner}$
$76,\!11$ $99,\!45$	12,6 $14,95$	9,29	3,0	\{
86,24	10,0	7,16	2,25-2,75	Berg
89,0-94,0	12,5—13,5	8,58,7	2,02	]
89,88	12,33	9,07	3,58	]
85,73	11,40	6,96	2,67	Berg
96,88	10,02	12,17	6,16	ĺ
94,85	9,96	11,98	6,08	braceBerg
86,15	11,4			Buchner
90,28	17,9			
111,45	12,78		<u> </u>	
83,82	13,9	_		
,			35*	ķ

1	Die	voi	ı H	ooper	untersu	.chten	echten	indisc	hen	Bienenwachse
gaben	die	in	$\operatorname{der}$	nachst	ehenden	Tabelle	angefi	ihrten	Wer	te:

Ursp	rung		Schmelz- punkt	Säurezahl	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl (Hübl)
Apis dorsata	23 Proben	Mittel Maximum Minimum.	63,1 67,0 60,0	7,0 10,2 4,4	96,2 105,0 75,6	6,7 9,9 4,8
Apis indica	7 Proben	Mittel Maximum Minimum .	63,25 64,0 62,0	6,8 8,8 5,0	96,2 $102,5$ $90,0$	7,4 9,2 5,3
Apis florea	5 Proben	Mittel Maximum . Minimum .	64,2 68,0 63,0	7,5 8,9 6,1	103,2 130,5 88,5	8,0 11,4 6,6
Trigona	3 Proben	Mittel Maximum . Minimum .	76,0 66,0 70,5	22,9 16,1 20,8	150,0 73,7 110,4	49,6 30,2 42,2

Um über die Reinheit eines Bienenwachses urteilen zu können, genügt nicht allein die Bestimmung der Säurezahl und Verseifungszahl, da man sehr leicht Gemische herstellen kann, die eine normale Verhältniszahl zwar zeigen, aber keine Spur von Bienenwachs enthalten. So gibt eine Mischung von

37,5 Teilen Japanwachs (Säurezahl 20, Ätherzahl 200)

6,5 " Stearinsäure (Säurezahl 195) und

56,0 " Ceresin

Folgende Zahlen: 37,5 Teile Japanwachs in 100 Teilen der Mischung bedingen die Ätherzahl 75 und die Säurezahl 7,5, zu der noch die 6,5 Teilen Stearinsäure entsprechende Säurezahl 12,7 zu addieren ist, so daß die Säurezahl der Mischung 20,2 ist, die Verhältniszahl 3,71.

Die Hüblsche Wachsprobe allein ist folglich nicht maßgebend, man bedient sich in zweifelhaften Fällen der folgenden Methoden.

Nachweis und Bestimmung von Glyzeriden. Im reinen Bienenwachse sind keine Glyzeride vorhanden. Obwohl eine höhere Verseifungszahl die Gegenwart eines Glyzerides verraten würde, doch können solche Gemische dargestellt werden, die normale Verseifungszahlen zeigen. In solchen Fällen wird die Gegenwart von Glyzeriden durch den Nachweis und die Bestimmung des Glyzerins erkannt. Erhitzt man reines Bienenwachs in einem Porzellanschälchen mit geschmolzenem Kaliumbisulfat, so entstehen sauer und stechend riechende, schwefeloxydhaltige Dämpfe, glyzerinhaltiges Wachs dagegen gibt die charakteristischen scharfen Dämpfe des Akroleins. Dieses erkennt man nach Levin an dem blau

bis blaugrün gefärbten Filtrierpapier, das in eine piperidinhaltige Natriumnitroprussidlösung getränkt war. Die Farbe wird durch Ammoniak violett, durch Natronlauge rosaviolett, dann rotbraun, durch Mineralsäuren rostbraun, durch Eisessig blaugrün, durch Wasserstoffsuperoxyd schmutzigbraun. Die genaue Ermittlung der Glyzeride erfolgt durch die Bestimmung des Glyzerins und durch Multiplikation der gefundenen Menge Glyzerin mit 10, da das Glyzerin etwa 10% vom Gewichte der Glyzeride beträgt.

Nachweis von Stearinsäure. Erwärmt man eine Probe reinen Bienenwachses mit 80 prozentigem Alkohol, bis dieses geschmolzen ist und läßt unter öfterem Umschütteln einige Stunden stehen, so scheiden sich fast alle Wachsbestandteile samt der Cerotinsäure bis auf Spuren aus. Das Filtrat gibt auf Zusatz von destilliertem Wasser eine schwache Opaleszenz. Enthält das Wachs Stearinsäure, so geht diese in Lösung und wird auf Zusatz von Wasser in Form einer schneeweißen kristallinischen Masse ausgeschieden. Dieser Nachweis der Stearinsäure wird nach dem von Fehling vorgeschlagenen und von Röttger modifizierten Verfahren herbeigeführt.

Man erwärmt 1—3 g Bienenwachs mit 10 ccm 80 prozentigen Alkohols unter öfterem Umrühren bis das Wachs geschmolzen ist und läßt 12-24 Stunden stehen. Hierauf wird die alkoholische Lösung filtriert und das Filtrat mit einem mehrfachen Volumen Wasser versetzt. Bei reinem Wachs bleibt das Filtrat vollständig klar oder opalisiert etwas, ist aber Stearinsäure zugegen, so wird das Filtrat trübe und die Flocken der sich ausscheidenden Stearinsäure steigen nach oben. Diese können abfiltriert, umkristallisiert und durch Bestimmung des Schmelzpunktes oder der Säurezahl identifiziert werden. Diese Reaktion läßt die Gegenwart auch von nur  $1^{\circ}/_{\circ}$  Stearinsäure erkennen.

Liegt aber ein Wachs vor, das normale Hüblsche Zahlen zeigt, aber doch noch bedeutende Mengen Stearinsäure enthält, so kann man auf Grund dieser Zahlen keine Berechnung vornehmen. In solchen Fällen empfiehlt G. Buchner folgendes Verfahren.

5 g des zu prüfenden Wachses und 100 ccm 80 prozentigen Alkohols (85 ccm 96 prozentiger Alkohol und 190 ccm destilliertes Wasser) werden in ein Kölbchen gebracht und das Ganze gewogen. Hierauf wird der Inhalt bis zum schwachen Sieden erhitzt und unter öfterem Schütteln auf dieser Temperatur 5 Minuten lang gehalten und dann in kaltes Wasser gestellt und darin unter öfterem Umschütteln etwa 2 Stunden stehen gelassen. Berg empfiehlt, 12 Stunden stehen zu lassen, um sicher zu sein, daß alle Cerotinsäure ausgefallen ist. Der Kolben wird wieder gewogen, mit 80 prozentigem Alkohol auf das ursprüngliche Gewicht aufgefüllt, durch ein Faltenfilter filtriert und 50 ccm des Filtrates mit alkoholischer ½10-Normalkalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator titiert. Auf diese Weise ermittelt Buchner in einigen Produkten, die zur Herstellung von Wachskompositionen angewendet werden, folgende Säurezahlen: (Tabelle s. Seite 550.)

																	Säurezahl
Reines Biene	enw	ach	s,	gel	b	•			•		•			•	•	•	3,6-3,9
"	22			we	iß										•		3,7—4,1
Palmwachs.																	1,7—1,8
Karnaubawa	chs																0,76-0,87
Japanwachs																	14,93-15,3
Kolophonium																	150,3
Stearinsäure																	65,8
Talgstearin																	1,1
Wachskompositionen mit den Verhältniszahlen reinen Bienen-																	
wachses	:																
Wachskom	posi	itio	n :	Гa	us	St	ear	ins	äur	e,	Ta	lgs	tea	rin	uı	ıd	
Ceresin	٠.																21,4
Wachskom	pos	itio	n	П	au	s S	tea	arin	säi	ıre	, J	apa	int	alg	uı	nd	
Ceresin	٠.										٠,						17,8
Wachskom	pos	itio	n l	$\Pi$	au	sН	arz	z, T	alg	rste	ari	n u	nd	Се	res	in	22,0
Reines Bie	-							•	•	-							8,4
27		)				50		"				71	-			$\Pi$	11,3

Nachweis von Ceresin und Paraffin. Mittels des Verseifungsverfahrens können im Bienenwachse Ceresin und Paraffin bis auf 10 bis 8% nachgewiesen werden, bei Anwesenheit aber von nur 5% sind die Abweichungen von den normalen Säurezahlen und Verseifungszahlen so gering, daß eine Verfälschung sich nicht feststellen läßt. Weinwurm hat eine Methode vorgeschlagen, die 3 und weniger Prozent Ceresin und Paraffin nachzuweisen gestattet. Diese Methode beruht auf der Löslichkeit des Unverseifbaren in heißem wässerigem Glyzerin, während Ceresin und Paraffin darin unlöslich sind. Die Methode wird in der Weise ausgeführt, daß 5 g des zu prüfenden Wachses mit 25 ccm <sup>1</sup>/<sub>2</sub>-normaler alkoholiscker Kalilauge verseift werden, der Alkohol verdunstet, 20 ccm konzentriertes Glyzerin hinzugefügt, auf dem Wasserbade durch Erhitzen gelöst und 100 ccm siedendes Wasser hinzugesetzt. Bei reinem Bienenwachse erhält man eine klare, durchsichtige oder durchscheinende Masse, durch die man gewöhnlichen Druck leicht lesen kann. Enthält das Wachs 5% Kohlenwasserstoffe, dann bleibt die Lösung trübe und gewöhnliche Druckschrift nicht mehr lesbar; bei 8% entsteht ein Niederschlag.

Lewkowitsch machte die Beobachtung, daß auch ein Zusatz von Karnaubawachs und Insektenwachs eine Trübung hervorruft. Mischungen aus gleichen Teilen Bienenwachs und Karnaubawachs, sowie aus reinem Bienenwachs und Insektenwachs riefen ebensolche Trübung hervor, wie reines, mit 5% Paraffin versetztes Bienenwachs.

Der Gehalt an Ceresin und Paraffin im Bienenwachse kann nach der Methode von A. und P. Buisine mit Genauigkeit bestimmt werden. Man erhitzt 2—10 g des zu prüfenden Bienenwachses mit Kalikalk auf 250°C. G. Buchner empfiehlt, ein dem Wachse gleiches Gewicht an grobkörnigem Quarzsand zuzusetzen. Um das Verflüchtigen der Kohlenwasserstoffe zu vermeiden, wird der Kolben, in dem das Erhitzen des Gemisches vorgenommen wird, mit einem Rückflußkühler verbunden. Die beim Erhitzen unzersetzt gebliebenen Kohlenwasserstoffe erhält man in der Weise, daß man den Rückstand pulverisiert, in einem Soxhletapparate mit trocknem Äther oder trocknem Petroleumäther extrahiert, die Lösung filtriert und den Extrakt (die Kohlenwasserstoffe) nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei 110°C trocknet und wägt.

Die Menge der Kohlenwasserstoffe in echtem gelben Bienenwachse beträgt nach Buisine  $12.7-13^{\circ}/_{\circ}$ , nach Kebler  $12.5-14.5^{\circ}/_{\circ}$ , nach Ahrens und Hett  $12.7-17^{\circ}/_{\circ}$ .

Der von Ahrens und Hett<sup>1</sup>) zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe im Bienenwachse modifizierte Buisinesche Apparat besteht aus zwei starkwandigen, zylindrischen, unten halbkugelig abgeschmolzenen Röhren aus hartem Glase von 20 cm Länge und 2 cm Durchmesser, die als Zersetzungsgefäß dienen. Diese Röhren werden mittels eines kleinen doppelwandigen Ofens aus Kupferblech erhitzt; dieser steht auf einem Dreifuß und wird durch einen Bunsenbrenner auf 260° C gebracht und auf dieser Temperatur erhalten. Der innere Heizkessel hat 10 cm im Durchmesser und ist 14 cm hoch; 4 cm über dem Boden ist ein von einem Blechringe getragenes Drahtnetz angebracht, auf dem die Zersetzungsröhren und das Thermometer ruhen. An den oberen Rand des Heizkessels ist der äußere Schutzmantel angelötet; dieser ist dicht unter dem Rande mit einem Kranze kleiner Löcher versehen, aus denen die Heizgase entweichen; im übrigen ist er mit Asbestpappe umkleidet. Der Apparat ist

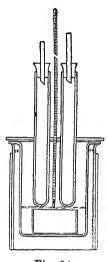


Fig. 94.

bedeckt mit einer Scheibe aus Asbestpappe, die mit den nötigen Öffnungen für die Röhren und das Thermometer versehen sind.

Man bringt 1 g des zu prüfenden Bienenwachses in das Zersetzungsrohr, das man in den Ofen einsetzt, und erhitzt auf etwa 100° C. Sobald das Wachs geschmolzen ist, nimmt man das Rohr heraus und fügt unter Drehen 3,5—4 g zerstoßenes Ätzkali vorsichtig und langsam zu, hierauf setzt man 2 g körnigen, in einer Silberschale entwässerten Kalikalk hinzu, wobei darauf zu achten ist, daß es körnig ist, da ein feines Pulver leicht Klumpen bildet, wenn das Wachs darüber gegossen wird, so daß unangegriffenes Wachs in dem Rohre aufsteigt und der Zersetzung

<sup>1)</sup> Ahrens und Hett, Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1899, Heft 5.

entgeht. Nun wird das Rohr mit einem mit einem kurzen Glasröhrchen versehenen Gummistopfen verschlossen und in den Ofen gebracht: das Röhrchen steht mit einem Glasrohr in Verbindung, dessen Ende in Wasser taucht. Die Temperatur im Zersetzungsrohre wird langsam auf etwa 260°C gesteigert und auf dieser Höhe solange gehalten, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Alsdann entfernt man die Flamme und das Ableitungsrohr, läßt das Zersetzungsrohr sich abkühlen, fügt 3 ccm Wasser zur porösen Masse hinzu, setzt wieder den Stopfen auf und erhitzt etwa 2 Stunden auf 100° C. Die auf solche Weise aufgeweichte Schmelze wird mittels eines unten meißelartig zugeschärften Eisenstabes quantitativ aus dem Rohr in einen Porzellanmörser gebracht, zu einem feinen Brei zerrieben, das Rohr mit gebranntem Gips ausgerieben, dieser mit der Hauptmenge vereinigt und die Masse dann etwa 2 Stunden in der Wärme stehen gelassen. Hierauf löst man die Masse mit einem Messer von der Reibschale los, zerreibt sie zu einem feinen Pulver, das man in einen 300 ccm fassenden Kolben bringt (der Mörser, Eisenstab usw. werden mit 100 ccm Äther abgezählt), und kocht etwa 1/2 Stunde am Rückflußkühler, wobei die Kohlenwasserstoffe in Lösung gehen. Die Lösung wird filtriert, der Äther wird abdestilliert und der Rückstand nach dem Trocknen bei 100° C gewogen.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes kann nur bei größeren Zusätzen von Ceresin oder Paraffin sich nützlich erweisen. Wagner<sup>1</sup>) bestimmte die spezifischen Gewichte von Gemischen von Wachs mit einem Paraffin von dem ungewöhnlich niedrigen spezifischen Gewichte 0,871 und fand folgende Werte:

Bienenwachs º/o	Paraffinwachs	Spezifisches Gewicht
0	100	0,871
25	75	0,893
50	50	0,920
75	25	0,942
80	20	0,948
100	0	0,969

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes wird am besten mittels der Schwimmprobe in verdünntem Alkohol ausgeführt; dieser wirkt bei gewöhnlicher Temperatur während der Versuchsdauer auch auf reines Paraffin nicht merklich lösend. Reines Wachs sinkt in Alkohol vom spezifischen Gewichte 0,961—0,955. Nach Buchners Angabe muß Wachs in Weingeist vom spezifischen Gewichte 0,950 untersinken; Buchner²) fand folgende spezifische Gewichte für Bienenwachs und Ceresin:

Gelbes	W	ach	ıs								0.989	_
Weißes	TX	700	ha	-	•	٠	•	•	•	•	0,000	
44 ermes	YY	au	πS	•	٠	•	•	•	•	٠	0,955	
Ceresin		•	•							0,8	358 - 0.90	1

Wagner, Zeitschr. f. anal. Chem. 5, 280 (1866).
 Buchner, Dinglers Polyt. Journ. 231, 272 (1879).

Folgende Tabelle bringt die von E. Dietrich<sup>1</sup>) bestimmten spezifischen Gewichte in Mischungen von Bienenwachs und Ceresin:

Gelbes Wachs	Gelbes Ceresin	Spezifisches Gewicht der Mischung	Weißes Wachs º/o	Weißes Wachs	Spezifisches Gewicht der Mischung
100	0	0,963	100	0	0,975
90	10	0,961	90	10	0,968
80	20	0,9575	80	20	0,962
70	30	0,953	70	30	0,956
60	40	0,950	60	<b>4</b> 0	0,954
50	50	0,944	50	50	0,946
40	60	0,937	40	60	0,938
30	70	0,933	30	70	0,934
20	80	0,931	20	80	0,932
10	90	0,929	10	90	0,930
0	100	0,922	0	100	0,918

Auch die refraktometrische Untersuchung ist für den Nachweis von Paraffin und Ceresin im Bienenwachse von Kremel vorgeschlagen worden. Werder fand für reines Bienenwachs Refraktometerzahlen von 42—46° bei 40°C (er empfiehlt, die bei 66—72°C gemachte Beobachtung auf 40°C zu reduzieren), Paraffin dagegen 22,5°. — Nach Funaro schwankt die Refraktometerzahl im Zeiß-Butterrefraktometer bei 40°C zwischen 42 und 45°.

Marpmann bestimmte in einer Reihe von Bienenwachsen und einigen Verfälschungsmitteln die Refraktometerzahlen, wobei er, um höhere Temperaturen zu vermeiden, die Beobachtungen in der mit dem gleichen Gewichte Pfefferminzöl gemischten Probe bei 40°C anstellte. Die dabei erhaltenen Zahlen befinden sich in der nachstehenden Tabelle:

	Refraktometerzahl bei 40 ° C
Bienenwachs verschiedener Provenienz (11 Sorten)	44-45
" aus Westafrika	46
" " Kuba	42
Chinawachs	46
Karnaubawachs	66
Japanwachs	47
Stearinsäure	42,6
Ceresin (weiß vom Schmelzpunkte 78°C)	41
Paraffin (vom Schmelzpunkte 43 °C)	22,5

<sup>1)</sup> E. Dietrich, Wagners Jahresber. 1882, 1028.

Nachweis von Harz. Am sichersten weist man die Anwesenheit von Harz im Bienenwachse durch die Liebermann-Storchsche Farbenreaktion nach. Es ist dabei zu beachten, daß das mit Essigsäureanhydrid erwärmte Wachs vollständig erkalten muß, ehe man die Reaktion mit Schwefelsäure anstellt. Ist das zu prüfende Wachs dunkel gefärbt, so empfiehlt es sich, dieses mit Alkohol zu extrahieren und den nach dem Verdunsten des Alkohols erhaltenen Extrakt zu prüfen.

Die von Schmidt, Röttger und Buchner empfohlene Methode besteht darin, daß man 5 g des zu prüfenden Wachses mit der 4—5 fachen Menge Salpetersäure (1,32—1,33) eine Minute lang kocht, die abgekühlte Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und dann stark ammoniakalisch macht. Liegt reines Wachs vor, so ist die Flüssigkeit gelb gefärbt, in Gegenwart von Harz mehr oder weniger rotbraun.

Nachweis von Wollfett und Wollwachs. Die Gegenwart von Wollfett oder Wollwachs im Bienenwachs wird durch die Prüfung der Alkohole auf Cholesterin oder Isocholesterin festgestellt. Bei der Untersuchung des Bienenwachses nach dem Verfahren von Buisine durch Isolierung der Kohlenwasserstoffe befindet sich nach Lewkowitsch das Cholesterin, falls Wollfett im Bienenwachse zugegen ist, bei den extrahierten Kohlenwasserstoffen.

Nachweis von Karnaubawachs. Wie bereits erwähnt, können beträchtliche Mengen von Karnaubawachs im Bienenwachs mittels der Refraktometerzahl nachgewiesen werden. Nach Marpmann (s. Tab.) gibt Karnaubawachs die Refraktometerzahl 66 bei 40°C, Bienenwachs dagegen 42-46. Prosio führt die refraktometrische Prüfung bei 64° C aus; bei dieser Temperatur ist die Refraktion für reines Bienenwachs meist 30,5-31,5, ein Zusatz von Karnaubawachs erhöht sie über 32. Vorzüglich ist das Weinwurmsche Verfahren als Vorprobe. Besonders charakteristisch sind bei den Gemischen von Bienenwachs und Karnaubawachs die großen Intervalle zwischen Anfang und Ende des Schmelzens. Solche Gemische beginnen nach Berg bei 68-70°C zu schmelzen. bleiben trübe und sind bei 79-80° C noch nicht vollständig geschmolzen. Karnaubawachs erniedrigt die Saure- und Verseifungszahl des Bienenwachses; man darf aber aus der "Verhältniszahl" auf die Anwesenheit von Karnaubawachs nur dann schließen, wenn andere, die Verhältniszahl in derselben Weise beeinflussende Verfälschungsmittel fehlen. sichersten ist, wenn man eine erschöpfende Untersuchung der freien. gebundenen Fettsäuren und der neutralen Ester ausführt.

Das von Allen empfohlene Verfahren besteht darin, daß man das zu prüfende Wachs mit Alkohol erwärmt, nach Zusatz von Phenolphthalein mit alkoholischer Kalilauge neutralisiert, den unverseift gebliebenen Rückstand nach dem Erkalten sammelt und mit alkoholischer Kalilauge verseift. Hierauf wird die Lösung mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Petroläther extrahiert und dann mit heißer Salzsäure zersetzt. Reines Bienenwachs liefert bei 62°C schmelzende Palmitinsäure, Karnaubawachs bei 79°C schmelzende Cerotinsäure.

## D. Materialien und Produkte der Fettindustrie

#### 1. Azetin

Das Handelsazetin ist ein Gemisch von Diazetin und Triazetin; es wird durch Erhitzen von Glyzerin mit Eisessig dargestellt. Es findet in neuerer Zeit als Lösungsmittel für Indulin und andere Farbstoffe, die in der Zeugdruckerei als Dampffarben benutzt werden, vielfache Verwendung, da es anderen Lösungsmitteln gegenüber gewisse Vorteile zeigt. Außerdem dient es auch zum Verfälschen von Pfefferminzöl.

Geitel hat nachgewiesen, daß beim Erhitzen von Glyzerin mit Eisessig je nach den Versuchsbedingungen stets gleichzeitig Monoazetin, Diazetin und Triazetin entstehen, wobei gleichzeitig unverändertes Glyzerin bleibt. Dieses tritt mit den einzelnen gebildeten Azetinen in Reaktion, und es entstehen durch Nebenkondensationen Produkte, wie:

Monoazetyldiglyzerin

$$C_3 H_5 (OH_3) + C_3 H_5 (OH)_2 (C_2 H_3 O_2) =$$
  
=  $C_3 H_5 (OH) (C_2 H_3 O_2) - O - C_3 H_5 (OH)_2 + H_2 O$ ,

Diazetylglyzerin

$$\begin{array}{l} C_8 H_5 (OH)_2 (C_2 H_8 O_2)_2 + C_3 H_5 (OH)_2 (C_2 H_8 O_2) = \\ = C_8 H_5 (C_2 H_8 O_2)_2 - O - C_3 H_5 (OH)_2 + H_2 O_2 \\ \end{array}$$

$$C_{3} H_{5} (C_{2} H_{3} O_{2})_{2} \cdot C_{8} H_{5} (OH)_{2} = C_{3} H_{5} (C_{2} H_{3} O_{2}) \cdot C_{8} H_{5} (C_{2} H_{3} O_{2}) + H_{2} O,$$

Triazetyldiglyzerin

$$\begin{array}{c} C_{3} H_{5} (C_{2} H_{3} O_{2})_{2} OH + C_{3} H_{5} (C_{2} H_{3} O_{2}) (OH)_{2} = \\ = C_{3} H_{5} (C_{2} H_{3} O_{2})_{2} \cdot C_{3} H_{5} (C_{2} H_{3} O_{2}) \cdot OH + H_{2} O. \end{array}$$

Beim Kochen von Glyzerin mit Essigsäureanhydrid bildet sich Triazetin,  $C_8H_5(O_2H_8O_2)_8$ ; die Reaktion wird durch die Gegenwart von geschmolzenem essigsaurem Natron oder Kaliumbisulfat befördert.

Die Mengen von Diazetin und Triazetin lassen sich einerseits durch die Bestimmung der gebundenen Essigsäure, andererseits des Glyzerins nach dem Azetinverfahren ermitteln.

Man neutralisiert die zu untersuchende Probe mit halbnormaler wässeriger Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator und erfährt auf solche Weise die Menge der freien Essigsäure. Hierauf versetzt man die neutralisierte Lösung mit einer genau gemessenen Menge Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,1, deren Titer mit <sup>1</sup>/<sub>2</sub>-normaler Salzsäure festgestellt wird, kocht eine halbe Stunde lang,

wobei Di- und Triazetin verseift werden und die freigewordene Essigsäure sich mit Natronhydrat verbindet. Durch Zurücktitrieren des Natriumhydrates mit ½-normaler Salzsäure erfährt man die Anzahl Kubikzentimeter ½-normalen Natronhydrates, die für 1 g Substanz erforderlich ist. In einer anderen genau gewogenen Probe, 1,5—2 g, wird das Glyzerin nach der B. I, S. 665 beschriebenen Methode bestimmt.

Beispiel: 1 g Azetin erfordern 2 ccm  $^{1}$ /2-normaler Natronlauge zur Neutralisation, folglich enthält die Probe  $\frac{2\times3}{2}=3\,^{\circ}$ /0 freie Essigsäure. Zur Neutralisation der bei der Verseifung entstehenden resp. der gebundenen Essigsäure sind 20 ccm  $^{1}$ /2-Normalnatronlauge verbraucht. Der Gehalt an Glyzerin beträgt 3,33  $^{\circ}$ /0. Für Rechnungszwecke können die Azetine auch als aus CH<sub>8</sub> (OH)<sub>8</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O bestehend aufgefaßt werden; man berechnet daher die gebundene Essigsäure auf C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O (42), da die Summe der Prozentzahlen von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O und des Glyzerins gleich der Summe des im Azetin vorhandenen Diazetins und Triazetins ist. Die Menge des gebundenen C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O ist  $20\times2,1=42\,^{\circ}$ /0. Sind x und y die Prozentzahlen des Diazetins resp. Triazetins, so ist

$$x + y = 42 + 33,3 = 75,3,$$

und da ein Molekül (176) Diazetin 92 Teile Glyzerin, ein Molekül (218) Triazetin ebenfalls 92 Teile Glyzerin liefert, so

$$x \frac{92}{176} + y \frac{92}{218} = 33,3.$$
  
 $x = 60,12$   $y = 15,18$ 

Das untersuchte Azetin enthält somit

Diazetin . . . . . . . . . . . . . . . 60,12 % Triazetin . . . . . . . . . . . . . . . . 15,18 , Essigsäure . . . . . . . . . . . . . 3,00 ,

## 2. Margarine

Mége-Mouriès war es, dem das hohe Verdienst der Auffindung und Gewinnung der vorher nur in ihrem Umwandlungsprodukt — dem Talg — bekannten Margarine gebührt. Er gründete gegen 1870 in Poissy bei Paris die erste Margarinefabrik.

Die Margarine — Kunstbutter, Sparbutter, Oleomargarine, Schmelzmargarine, Margarinschmalz — besteht aus einem Gemisch tierischer Fette und pflanzlicher Öle und Fette, die mit Orleans, Methylorange usw. gefärbt sind. Das tierische Fett ist Oleomargarine, die hier aus frischem Rindertalg oder Schweinefett hergestellt werden muß.

Die Gewinnungsmethoden, die Mége-Mouriè anwendete, sind im wesentlichen heute noch in Geltung. Er brachte in eine Buttermaschine 30 kg Oleomargarine, 25 Liter Milch, 25 Liter Wasser, in dem sich die löslichen Teile von 100 kg Kuhbutter in Lösung befanden und hielt die Maschine etwa 2 Stunden in Bewegung. Bereits nach einer Viertelstunde bildete sich aus Wasser und Fett unter Vermittlung des Euterpepsins eine Emulsion. Zum Schluß wurde der Inhalt des Butterfasses mit Wasser versetzt, um eine Trennung der Margarine von der Buttermilch zu bewerkstelligen.

Bei der heutigen Margarinegewinnung verfährt man in der Weise, daß man die großen Fettstücke des Rindes sofort nach dem Schlachten in große, gut gelüftete, künstlich gekühlte Räume bringt, an verzinnten Haken aufhängt, trocknet und durch Einsenken in Eiswasser erkalten läßt. Nach dem Erkalten werden die Fettstücke genau durchgesehen und alle anhängenden und beschmutzten Teile entfernt, in kaltem Wasser gründlich gewaschen und in einer Maschine fein zerkleinert. Bei dieser Zerkleinerung werden die Gewebezellen zerrissen und das Fett fließt heraus, sobald es beim Schmelzen anfängt flüssig zu werden. Die Schmelzung geschieht in verzinnten, mit einem Doppelmantel versehenen Gefäßen, die auf eine 45° nicht überschreitende Temperatur mittels Dampf oder durch heißes Wasser, das durch den Mantel geht, erwärmt wird. Je niedriger die Temperatur dieses Schmelzprozesses gehalten wird, desto feiner und wohlschmeckender fällt das Produkt aus. Das Zellgewebe senkt sich rasch zu Boden und man kann das obenauf schwimmende Fett in ein zweites Gefäß klar abschöpfen. In diesem wird es mit gesättigter Kochsalzlösung durchgerührt, um die Abscheidung der noch schwebenden überaus feinen Gewebeteilchen zu be-Man erhält auf solche Weise ein Fett, das "premier jus" genannt wird; es wird in flache, verzinnte Formen gegossen in einen Kühlraum gestellt, bis die Hauptmenge des Stearins auskristallisiert.

Das so erhaltene Schmelzprodukt besteht aus einem Gemisch von Margarine und Stearin. Zur Entfernung des Stearins bringt man das Fettprodukt in einen erwärmten Raum und läßt es langsam erkalten, wobei sich in 24 Stunden ein körniger Brei ausscheidet, der aus den Kristallen des Stearins und aus der flüssigen Oleomargarine besteht. Dieser Brei wird in leinene Tücher eingepackt und in einer hydraulischen Presse behandelt, wodurch die flüssige Oleomargarine ausfließt, während das Stearin in dem Preßtuch zu einer ziemlich festen Platte zusammengepreßt wird. In diesen Platten ist noch eine beträchtliche Menge Oleomargarine enthalten, die selbst dem stärksten Drucke widersteht; auch in der Oleomargarine ist etwas Stearin gelöst enthalten, das sich ebenfalls nicht entfernen läßt.

Für die Fabrikation von Margarine kommen als Fette und Öle folgende in Betracht: Premier-Jus, Oleomargarin, Speisetalg und Neutrallard, ferner Baumwollsamenöl, Baumwollstearin, Erdnußöl, wie auch Olivenöl, Sesamöl, Kokosnußöl, Maisöl und Sonnenblumenöl. Unter den pflanzlichen Fetten nehmen Baumwollsamenöl und Baumwollstearin den hauptsächlichsten Platz in der Margarinefabrikation ein; das Baumwollsamenöl darf jedoch keine freien

Fettsäuren enthalten und muß möglichst frei von seinem eigentümlichen Geschmack sein.

Das Oleomargarin ist ein äußerst angenehm riechender Körper, der an den Geruch der Butter und noch mehr an den von ganz frisch gemolkener Milch erinnert und dessen Geschmack sich durch die unvergleichliche Milde und Süße unterscheidet. Die chemische Zusammensetzung desselben ist derjenigen des ausgeschmolzenen Butterfettes sehr nahestehend und man könnte es fast als Butter ansprechen, doch fehlen ihm die Glyzeride der in Wasser löslichen Fettsäuren, zu denen die Buttersäure selber gehört und die das Ranzigwerden der Naturbutter bedingen. Das Fehlen dieser Körper kommt der Margarinebutter dagegen zu statten; diese zeigt dadurch eine außergewöhnliche Haltbarkeit, indem sie überhaupt nicht ranzig werden kann. Ferner bietet das Fehlen dieser Körper einen ziemlich sicheren Weg, die Margarinebutter von der Naturbutter zu unterscheiden und ihre Menge in Gemischen mit letzterer zu bestimmen.

Das Oleomargarin ist somit dem Fette der Naturbutter, was Geruch, Geschmack und chemische Zusammensetzung anbetrifft, sehr ähnlich und es bleibt noch übrig, ihm das fehlende Aroma der Buttermilch mitzuteilen, um es in frische Butter zu verwandeln. Und Mége-Mouriès ist es auch gelungen, durch einen Zusatz von Buttermilch eine vollkommene Frischbutter zu gewinnen. Der Verbutterungsprozeß hat in den letzten Jahren bedeutende Veränderungen erfahren, die es ermöglichen, eine Margarinebutter herzustellen, die sogar die besten Kuhbuttersorten übertrifft.

Das Verbutterungsverfahren geschieht in der Weise, daß man das Oleomargarin in besonderen Mischmaschinen (Kirnmaschinen) mit den pflanzlichen Fetten und Ölen, sowie mit Milch und dem Farbstoff vermischt. Da aber die verwendeten Fette meist fest sind, so werden sie vor dem Vermischen geschmolzen, entweder in einem Schmelzkessel oder jedes einzelne Fett in je einem Schmelzkessel, wobei die geschmolzenen einzelnen Fette in einem großen, ähnlich konstruierten Schmelzkessel zusammenfließen, der sich über der Kirnmaschine hin und her bewegen kann. Die Kessel sind aus Eisenblech und innen stark verzinnt, doppelwandig mit Wassermantel und die Temperatur wird durch eine Dampfund Wasserleitung reguliert.

Die geschmolzenen Fette und Öle gelangen von den Schmelzkesseln in die Mischmaschine (Kirnmaschine), wo die eigentliche Mischung der Fette mit der Milch und dem Farbstoff stattfindet. Die Kirnmaschine besteht aus einem eisernen runden oder ovalen, mit einem Doppelmantel versehenen und innen stark verzinntem Kessel, der ein oder zwei Sätze von Rührflügeln enthält. Während der Mischung (des Kirnens) wird die Temperatur mittels der durch den Doppelmantel gehenden Dampfund Wasserleitung konstant erhalten. Die Kirne ist mit einem fest verschraubbaren Deckel verschlossen, mit einem Thermomether und mit zwei Zuflußleitungen für die Milch und für die Fette versehen.

Zweck des Kirnens ist nicht nur, zwischen den einzelnen Bestandteilen — den Fetten und Ölen mit dem getrennten Butterfett und Milchserum ein homogenes Gemisch herzustellen, sondern auch das Bestreben des Fettgemisches zur Kristallbildung zu zerstören und die mechanische Umformung der Fettpartikelchen in die charakteristischen Fettkügelchen des Butterfettes.

Nach Beendigung des Kirnens, von dessen Gelingen man sich durch Öffnung des Deckels überzeugt, stellt man den Dampf ab, kühlt das warme Produkt mittels kalten durch den Doppelmantel gehenden Wassers ab. Das abgekühlte Fett läßt man in Kühlgefäße ablaufen, wobei man während des Ablaufens einen starken unter hohem Druck stehenden Strom eiskalten Wassers gegen die Margarine richtet, die durch die plötzliche Abkühlung außerordentlich fein zerstäubt wird, so daß die erstarrten Partikelchen etwa dem Butterkorne ähneln, und in dem Kühlgefäß weiter mit dem Eiweiß durchtränkt. Hierauf wird das Kühlwasser abgelassen, die erstarrte Margarine aus den Kühlgefäßen mit langen hölzernen Löffeln in Waggons mit siebartig durchlöcherten Böden abgeschöpft, in denen das überschüssige Kühlwasser abläuft und dann in die Knetmaschine gebracht.

Die Knetmaschine (der Knetteller, der Knettisch, die Tellerwalze) ist ein runder hölzerner Tisch (Butterteller), auf dem ein oder zwei konische, kanelierte oder besonders geformte Walzen rotieren und sich dabei um die eigene Achse drehen. Auf diese Weise wird die Margarine gut durchgemischt und das überschüssige Wasser entfernt, so daß eine homogene Masse resultiert, die, wenn nötig, gesalzen wird.

Es werden drei Sorten von Margarine unterschieden:

1. Margarine bester Qualität, bestehend aus folgenden Rohstoffen und in folgender Zusammensetzung (diese hängt von der Jahreszeit ab):

Monat Mai	Monat Januar				
Vollmilch 400 L.	Vollmilch 400 L.				
Oleomargarin primiss. 400 kg	Oleomargarin primiss. 400 kg				
Premier-jus feinst . 20 "	Sesamöl 60 "				
Sesamöl 40 "	Farblösung 0,35 "				
Farblösung 0,35 "	•				

### 2. Margarine mittlerer Qualität:

Monat Mai		Monat Janua:	r
Magermilch 2	50 L.	Magermilch	250 L.
Oleomargarin prima . 23	30 kg	Oleomargarin prima .	230 kg
Premier-jus feinst	40 "	Premier-jus feinst	60 "
Baumwollsamenöl	40 "	Baumwollsamenöl	100 "
Sesamöl	40 "	Sesamöl	<b>4</b> 0 "
Farblösung	0,5 "	Farblösung	0,5 "

3. Margarine geringster Qualität besteht aus Premier-jus, Speisetalg, Baumwollstearin, Baumwollsamenöl und Sesamöl.

Die in Amerika hergestellte Margarine wird ebenfalls in drei Sorten geteilt, die nachstehende Zusammensetzung haben:

Margarine bester Qualit	ät
Oleomargarin	
	. 130 "
Butter	. 95 "
Salz	
Farbstoff	. 0,5 "
Margarine mittlerer Qual	ität
*	. 315 Teile
Neutrales Schweinefett	. 500 "
Rahm	. 280 "
Milch	. 280 "
Salz · · · · · ·	. 120 "
Farbstoff	. 1,5 "
Margarine minderer Quali	ität
Oleomargarin	465 Teile
Neutrales Schweinefett	266 "
Baumwollsamenöl	315 "
Milch	255 "
Salz	120 "
Farbstoff	1,25 "

Eine gute Margarine hat nach Lange folgende Zusammensetzung:

8	0 0	
	Süßrahm-Margarine	Naturbutter
Wasser	. 10,45 %	$11,56^{\circ}/_{\circ}$
Kochsalz		1,59 "
Kasein (Käsestoff) .	. 0,546 "	0,57 "
Milchzucker	. 0,38 "	0,39 "
Fett	. 87,05 "	85,69 "

Zur Fabrikation von Margarineschmalz werden gewöhnlich folgende Fette verwendet: Premier-jus, Speisetalg, Baumwollsamenöl, Sesamöl und Baumwollstearin. Die Fabrikation des Margarineschmalzes geschieht in verschiedenen Ländern auf verschiedene Art. So wird z.B. in nördlichen Ländern das Margarineschmalz in der Kirnmaschine mit Milch hergestellt, während in Österreich die Darstellung ohne Milch unter Zusatz von Aromapräparaten resp. eines Käseextraktes geschieht. Ein Zusatz von geringen Mengen flüchtiger Fettsäuren, flüchtiger Aldehyde, Dibutyromonostearin, Dikaprylmonostearin oder aus Buttersäure, Propionsäure und Kaprinsäure bestehendem "Butterparfüm" beseitigt den Talggeschmack und nähert auf solche Weise das Produkt der Butter.

Man unterscheidet zwei Methoden der Darstellung von Margarineschmalz und zwar: 1. die nordische (alte) Methode und 2. die Österreichische (neue) Methode.

- 1. Die im Schmelzkessel geschmolzenen Fette werden in der Kirne mit Milch in der bei Margarine angegebenen Weise behandelt, das Emulsionsgemisch noch heiß wieder in einen Schmelzkessel übergeführt und hier bei möglichst niederer Temperatur umgeschmolzen, wobei Wasser, Kasein usw. sich absetzen, und das darüber stehende Fettgemisch in mit verzinntem Blech ausgeschlagene Holzwannen abgelassen und erstarren gelassen wird.
- 2. Die zweite Methode besteht darin, daß die Fette und Öle in einem Schmelzkessel bei möglichst niederer Temperatur geschmolzen werden. Hierauf fügt man zunächst den aufgelösten "Käseansatz", dann unter Umrührung das Aromapräparat und die Farblösung hinzu. Man läßt das Fett über Nacht stehen, erwärmt es am nächsten Tage nochmals und zieht es in Holzgefäße ab, in denen es erstarrt.

Folgende Zusammenstellung gibt die Mischungsverhältnisse der Bestandteile des Margarineschmalzes:

1. Sorte:		2. Sorte:	
Oleomargarin primiss	100  kg	Oleomargarin prima	100 kg
Sesamöl	20 "	Premier-jus	40 "
Margol 30—40 ccm pro	100 "	Baumwollsamenöl	30 "
		Sesamöl	20 "
		Margol 40 ccm pro	100

### 3. Sorte:

Premier-jus	80 kg
Speisetalg	20 "
Baumwollsamenöl	50 "
Sesamöl	15 "
Margol 40 ccm pro	100 "

Gesetzliche Bestimmungen für die Fabrikation der Margarine in verschiedenen Ländern.

Nach dem deutschen sowie dem österreichischen Gesetze dürfen bei der Herstellung von Margarine nicht mehr als 100 Teile Milch oder eine entsprechende Menge von Rahm auf 100 Teile Fett verwendet werden, sie dürfen nicht mehr als 3,5 % Butterfett in dem Margarinefett enthalten. Ferner müssen auf 100 Gewichtsteile der verwendeten Fette mindestens 10 Gewichtsteile Sesamöl verwendet werden. In Belgien gilt die Anordnung, mindestens 5 Teile Sesamöl auf 100 Teile Fettsubstanz und 1 Teil Kartoffelstärke zuzusetzen. In Deutschland sowie in Österreich ist ein Butterzusatz zur Margarine verboten; das englische Margarinegesetz setzt das Minimum des Butterzusatzes zur Margarine auf 10 % fest, während in Dänemark die früher erlaubte Zahl von 50 % auf 12 % herabgesetzt worden ist. In Frankreich und in den

Zusammensetzung

1			Wasser	${f Fett}$	Feste Nicht- fette	Asche ·	Kochsalz
		 	%	°/o	. %	%	º/o
Margarine	e 1		8,8	88,78	2,33	1,58	1,53
77	2		8,5	88,81	2,69	1,60	1,74
77	3		8,6	88,90	2,40	1,60	1,50
77	4						
77	5			\			
>>	6		_	- 1	_	_	_
2)	7			- 1			_
77	8		-				
29	9		-	_	_		,
29	10			_		_	

Vereinigten Staaten ist der Zusatz von Butter zu Margarine erlaubt, wenn das Produkt als "Oleomargarine" verkauft wird.

Die Untersuchung der Margarine erfolgt nach den unter Butter angegebenen Methoden und erstreckt sich meist auf Wasser, Asche, Eiweißkörper, stickstofffreie Substanzen, Reichert-Meißlsche und Verseifungszahl, Refraktion, Konservierungsmittel usw.

Als Lebensmittel kann die Margarine die Naturbutter nur in beschränktem Maße, d. h. nur für anspruchslosere Zungen, ersetzen. Trotzdem sie im Aussehen wie im Geruch und für manche Menschen auch im Geschmack der Naturbutter von mittlerer Güte ähnlich ist, so ändert sich dieses, sobald die Margarine auf Brot gestrichen oder zu anderen Speisen genossen wird — es fehlt ihr ein bedeutender Teil des eigentlichen Buttergenusses. Dagegen besitzt die Margarine als Lebensmittel Vorzüge, die wir an der Butter nicht finden. In erster Stelle sei ihre unvergleichliche Haltbarkeit erwähnt; während Naturbutter bereits am vierten Tage ein feines Schimmelhäutchen zu bilden und somit ranzig und kratzend zu werden beginnt, bleibt die Oberfläche der Margarinebutter auch ohne Salz wochenlang unverändert, weil ihr die flüchtigen Erst nach vielen Monaten zeigen sich bei der Fettsäuren fehlen. Margarinebutter Schimmelkeimungen, die dunkelgraue oder grünliche Punkte bilden, die nur auf der Oberfläche vorhanden sind, so daß die darunter befindliche Butter vollständig unverändert bleibt. Einen charakteristischen Unterschied von der Naturbutter zeigt die Art des Schmelzens und Bratens der Margarinebutter. Während die Naturbutter unter Bildung einer zusammenhängenden Schaumdecke schmilzt, fließt Margarinebutter gewöhnlich als klares Fett wie Öl auseinander. Schaumdecke der Naturbutter verhindert dann, daß die Dampfbläschen

einiger Margarinesorten

Ver- seifungs- zahl mg KOH	Jod- zahl	Reichert- zahl ccm <sup>n</sup> / <sub>10</sub> KOH	Hehner- zahl	Butterrefrak- tometer. Refraktion bei 45°C	Autor
		0,33	94,5	_	Partheil
		0,44	94,0	43,2	77
		1,43	94,7		"
193,70	_	2,07			Beythien, Strauß
194,00	53,60	1,44	96,3		" "
200,60		1,78	- 1	_	"
$203,\!75$		1,93			" "
195,00	60,90	2,40	95,88		79 79
$196,\!05$		1,19			77 77
199,80	52,12	1,52	95,5		" "

von dem Wasser der Buttermilch an der Oberfläche platzen und kleine Teile des Fettes aus der Pfanne schleudern, wie dies bei der Margarinebutter in so auffallender Weise der Fall ist. Im Zusammenhang mit diesem charakteristischen Verhalten, dem Spritzen steht auch die Eigenschaft der Margarinebutter, beim Erhitzen nicht in die sogen. braune Butter überzugehen, weil das Braunwerden durch dieselben der Margarine fehlenden Stoffe hervorgerufen wird, die den Schaum auf der Oberfläche der Naturbutter bilden. Durch wissenschaftliche Untersuchungen wurde festgestellt, daß diese Stoffe nichts anderes sind, als phosphorreiche Eiweißkörper und L. Bernegau empfahl den Zusatz von Eigelb in Verbindung mit irgend einer Zuckerart, die sich bekanntlich beim Erhitzen bräunen. Andererseits verwendet man den ätherischen Extrakt aus zerkleinerten Cerealien oder gebackenem Brot. Cholesterin- und Isocholesterinester, sowie Lecithin wurden empfohlen. Da die Wirkung des Eigelbes auf dessen Lecithingehalt (10 %) beruht, so daß man mit der entsprechenden Menge Eigelb denselben Erfolg und mit größerem Vorteil erzielen kann, wie mit Lecithin, so fügt man der Margarinebutter 2 % Eigelb und geringe Mengen Zucker hinzu und erreicht ein vollkommenes Schäumen und Bräunen.

Zum Nachweis von Eigelb werden nach Mecke<sup>1</sup>) 100 g Margarinebutter bei 45°C geschmolzen und mit 50 ccm einer einprozentigen Chlornatriumlösung geschüttelt, wobei sich die Flüssigkeit in zwei Schichten trennt. Die wässerige Lösung wird abgelassen, mit Petroläther geschüttelt, dann mit Tonerde versetzt und filtriert, wobei das Filtrat trübe bleibt. Hierauf verdünnt man mit 25 ccm Wasser, wobei sich Vitellin in weißen Flocken ausscheidet, falls Eigelb vorhanden ist.

<sup>1)</sup> Mecke, Zeitschr. öffentl. Chem. 5, 231 (1899).

Eine sichere Vorprobe zur Unterscheidung der Margarine von der Naturbutter gibt Hehner an; sie besteht darin, das Fett mit so wenig alkoholischem Kali zu erhitzen, daß keine vollständige Verseifung stattfindet. In Gegenwart von Butterfett entwickelt sich das an seinem angenehmen Ananasgeruch leicht erkennbare Äthylbutyrat. Als ein guter Anhaltspunkt wird der Gehalt an Wasser oder Nichtfett angesehen, dieser ist jedoch nur dann von Bedeutung, wo er nicht über 12 % beträgt und wo noch andere Merkmale vorhanden sind. Geringe Naturbutter hat über 20 %, gute unter 13 % Nichtfett, während schlechte Margarinebutter unter 13 %, gute meistens 10—12 % und sogar unter 10 % hat.

Zur quantitativen Bestimmung von Butter in der Margarine oder zum Nachweis, daß bei der Herstellung der Margarinebutter der gesetzlich erlaubte Zusatz von Milch oder Rahm nicht überschritten wurde, dient die Reichert-Meißlsche Zahl. Da aber Margarinesorten dargestellt werden, die einen hohen Gehalt an Palmkernöl oder Kokosnußöl enthalten, so läßt die Reichert-Meißlsche Zahl allein nicht auf einen gesetzlich unerlaubten höheren Gehalt an Butterfett schließen; aus der hohen Verseifungszahl (194—203) der Margarinebutter wird sich aber die Gegenwart von Palmkernöl oder Kokosnußöl erkennen lassen.

(Zusammensetzung einiger Margarinesorten s. Seite 562 und 563.)

Konstanten von Margarinesorten, die Kokosnußöl enthalten

		Verseifungs- zahl	Jod- zahl	Reichert- Meißlzahl	Hehner- zahl	Refrak- tions- differenz	Autor
Margarine	1	216,34	49,46	5,50	92,97	+ 2,80	)
"	2	220,35	49,06	4,50	93,04	+ 2,00	D
"	3	217,45		4,50		+2,55	Beythien
"	4	210,12		4,10		+3,55	u. Strauß
77	5	218,24	$49,\!25$	4,60	92,98	+2,30	J

Partheil und Ferié untersuchten ein Margarinefett von der Jodzahl 69,49 nach der Lithiummethode und fanden folgende Zusammensetzung:

																	Proz.
Stearinsäure													•	•			19,14
Palmitinsäure																,	6,08
Myristinsäure																	14,33
Laurinsäure																	7.04
Ungesättigte S	Säu	rer	1, 7	on	de	nen	20	0,3	0/0	wei	nig	er :	ges	ätt	igte	en	
Ungesättigte S Reihen, al	s	der	Ö	lsäi	are	reil	æ	áng	geh	öre	n Õ		•	•		•	47,06

#### 3. Wollöle

Wollspicköle, Wollspickmittel, Wollschmalzöl. — Huile d'Ensimage. — Wool Oils, Cloth Oils

Die Wollöle werden zum "Schmelzen", Einfetten der Schafwolle vor dem Verspinnen und Weben, auch zum Anfeuchten der Lumpen, bevor sie zerrissen werden, angewendet. Die besten Wollöle bestehen aus reinen fetten Ölen, wie Olivenöl, Schmalzöl, Ochsenklauenöl, hauptsächlich Ölsäure und Emulsionen von Ölsäure und fetten Ölen mit geringen Mengen von Ammoniak oder Soda und Wasser und auch Türkischrotölen und Seifen. Die Ölsäure wird aus dem Grunde bevorzugt, weil sie beim Walken leicht entfernt werden kann. Bei geringwertigen Produkten werden die fetten Öle zum Teil durch Mineralöle ersetzt; außerdem kommen im Handel auch aus Abfallfetten dargestellte Wollöle vor.

An gute Wollöle stellte man folgende Forderungen:

Gute Wollöle müssen sich beim Waschen in der Walke leicht entfernen lassen und dürfen daher keine trocknenden und halbtrocknenden Öle und deren Fettsäuren, sowie keine Harzsäuren und Harzöle enthalten. Diese Substanzen verleihen dem Gewebe einen unangenehmen Geruch und verursachen Flecke in dem fertigen Gewebe. Nach der Angabe von Pollatschek muß bei der Darstellung von Türkischrotöl zum Schmälzen der Wolle, zur Sulfurierung des Rizinusöles nur so viel Schwefelsäure verwendet werden, als zur Bildung einer haltbaren, weißen Emulsion zwischen dem Öl und Wasser erforderlich ist. Die besten Sorten von Wollölen sind frei von Kohlenwasserstoffen; die niedrigsten Sorten, die große Mengen von Kohlenwasserstoffen enthalten, können nur bei Anwendung stark alkalischer Seifen entfernt werden. Bei Anwendung zu stark sulfurierter Öle zum Schmälzen klebt die Wolle leicht zusammen.

Wollöle sollen sowohl bei längerem Lagern des Rohmaterials als auch beim Verarbeiten des eingefetteten Materials möglichst wenig Wärme entwickeln, da sonst Selbstentzündung eintreten kann. Diese wird nicht allein durch Mineralöle, sondern auch durch Oxydation bedingt. Die durch Oxydation von selbst trocknenden und halbtrocknenden Ölen eintretende Selbsterwärmung kann so weit gehen, daß Selbstentzündung eintritt und um so rascher und stärker, je ungesättigter die Fettsäuren der Fette sind, oder zum mindesten, daß sie beim Verarbeiten auf der Streich- und Kratzmaschine infolge der Wärmeentwicklung das Material beschädigen. Rinderklauenöl, Talgöl, Schmalzöl, Olivenöl gehören zu den weniger gefährlichen Ölen, als Rüböl, Baumwollsamenöl und Leinöl.

Die Feuergefährlichkeit eines Öles wird mittels des von Mackey<sup>1</sup>) konstruierten Apparates bestimmt.

<sup>1)</sup> Mackey, Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, 547.

Dieser Apparat besteht aus einem Metallwasserbad, das mittels eines mit einem Luftzuführungsrohr B, einem Luftableitungsrohr A und einem Thermometer versehenen Deckels verschlossen wird. In dem Wasserbade befindet sich der aus Drahtnetz hergestellte und zur

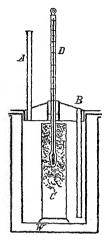


Fig. 95.

Aufnahme der mit dem zu untersuchenden Wollöle getränkten Baumwollle Zylinder C. Man tränkt sorgfältigst in einer flachen Porzellanschale 7 g reiner Baumwolle mit 14 g des zu prüfenden Öles und bringt die so getränkte Watte derart in den Zylinder, daß sie um den Quecksilberkörper des Thermometers herum eingepackt wird. Nun wird das Wasser im Dampfmantel bis zum Sieden erhitzt, der Zylinder in das Bad gebracht und der Deckel auf das Bad gesetzt. Das Wasser in dem Bade wird eine Stunde lang im starken Sieden erhalten, worauf man die Temperatur abliest. Bei feuergefährlichen Ölen steigt die Temperatur nach einer Stunde über 100° C; bei sehr gefährlichen Ölen erreicht die Temperatur bereits nach 45 Minuten 200° C. Bei einer rapiden Temperaturzunahme empfiehlt es sich, bei 150°C das Thermometer herauszuziehen, da die eingefettete Wolle sich leicht entzünden kann.

Folgende Tabelle bringt die von Mackey mittels dieses Apparates erhaltenen Werte.

		Temperatur nach 1 Std.	Temperatur nach 1 Std. 15 Min.	Temperatur nach 1 Std. 30 Min.		ximu	m
		° C	• C	o C	° C	Std.	Min.
Baumwollsamenöl.		125	242		272	1	15
"		121	242	282	284	1	35
"	•	128	212	225	225	1.	30
,,		124	210		248	1	35
"		116	192	200	200	1	30
77 •		118	191	202	$\dot{2}02$	1	30
"		117	190	194	194	1	30
"		112	177	204	211	1	45
Olivenöl-Fettsäuren		114	177		196	1	25
יינ		105	165		293	1	55
77 79		102	135	208	226	1	45
"Oleïn"		103	115	191	230	1	45
Olivenöl (1% freie							
Fettsäuren)	.	98	102	104	241	3	25

	Temperatu	i nach	Temperatur nach	Ma	aximu	m
	nach 1 Std	1 Std. 15 Min.	1 Std. 30 Min.  OC	۰C	Std.	Min.
"Oleïn"	98	101	102	110	2	8
" 97º/o	98	100	102	172	3	15
,,	98	99	100	173	3	16
Olivenöl (neutral).	98	100	101	235	5	15
" "	97	100	101	228	4	30
27 27	97	_	101	235	4	55
Baumwollsamenöl.	139			200	1	4
Olivenöl	99	101	102	113	4	30

Außer der Prüfung eines Öles auf Selbsterwärmung durch die Oxydation ist die Bestimmung des Unverseifbaren und des Flammpunktes bei der Untersuchung der Wollöle von größter Bedeutung. Mineralöle sind an sich nicht selbstentzündlich, durch den niederen Flammpunkt und durch die Schnelligkeit, mit der sich ein ausgebrochenes Feuer in Gegenwart von mineralölreichen Mischungen verbreitet, wird die Feuergefährlichkeit der Wollöle durch einen hohen Mineralgehalt wesentlich erhöht. Zur Bestimmung der Feuersicherheit eines Öles hat Richards¹) einen Apparat konstruiert, mit Hilfe dessen man auch den Prozentgehalt von Mineralöl ermitteln kann, das man ohne Gefahr einem fetten Öle zusetzen darf.

Der Apparat von Richards besteht aus einem sechszölligen schmiedeeisernen, an beiden Enden mit Holzpfropfen verschließbaren In dieses Rohr ist ein vierzölliges Rohr aus Eisenblech mit überhängenden Metalldeckeln an beiden Enden eingesetzt, so daß sich ein Luftmantel von 1 Zoll Dicke außerhalb des inneren Rohres und Luftschicht von 3 Zoll Länge an beiden Enden. Der Apparat steht auf einem Dreifuß und wird mittels eines Bunsenbrenners erhitzt. An den drei Thermometern, die in das innere durch das äußere Rohr eingeführt werden, wird die Temperatur abgelesen. 50 g Watte werden mit 50 g des zu untersuchenden Öles getränkt, in das eine Ende des inneren Rohres gesteckt und ein Thermometer durch die Mitte der Watte eingeführt. Am anderen Ende des Rohres steckt man zum Vergleich ein nicht eingefettetes Stück Watte hinein. Beim Erhitzen dürfen die in die Wattepfropfen eingeführten Thermometer nicht über 100-101° C steigen. Die Temperatur wird durch das sich in der Mitte befindliche Thermometer reguliert, das bei einer Temperatur von 125° C gehalten wird.

Die Versuche Richards haben ergeben, daß Ochsenklauenöl und Schmalzöl mit 50-60% Mineralöl ohne Gefahr gemischt werden dürfen,

<sup>1)</sup> Richards, Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, 547.

während beim Baumwollsamenöl ein Zusatz von 25% nicht überschritten werden darf.

Folgende Tabelle bringt eine Reihe von Analysen von Ölen, die als Wollöle angewendet werden.

Wollöle. - Destillierte Oleine aus Wollschweißfett

Flammpunkt °F	Spezifisches Gewicht bei 15,5°C	Freie Fettsäuren %	Unverseif- bares	Neutrales Wachs	Autor
	0,8894	77,2	26,8		Allen
	0,9083	55,3	35,9	11,6	"
		54,9	34,5	11,28	Lewkowitsch
338	0,9031	55,02	34,66		Hurst
342	0,8980	56,26	29,46		,,
322	0,9050	53,65	16,32		77
	0,9000	59,83	38,92	-	77
	0,9091	64,42	9,95		"
415	0,941		41,7		Heß
	0,9060 bei 15°C	41,5	57,7		Marcusson

Mackey untersuchte ferner eine Reihe von geringwertigen Wollölen und fand folgende Werte:

	Flamm- punkt %	Feuch- tigkeit %	Unver- seifbares
Braunes Olein	396	0,77	12,95
" belgisches Olein	354	0,75	18,69
" "fabriziertes" Olein	349	0,64	25,58
"Black Oil", wiedergewonnen aus destilliertem			
Olein (Lancashire Flannelldistrikt)	367	1,27	29,65
"Abfallfett", wiedergewonnen nach Verwen-			
dung von Gallipoliöl	419	1,07	29,77
Destilliertes Olein, aus Wollfett und einmal			,
wiedergewonnenem Olivenöle	342	0,77	37,19
"Black Oil", wiedergewonnen aus Olein und		-	·
Wollölen, die aus Walkfett und anderen			
Abfallfetten bestanden	369	1,11	38,50
Braunes, destilliertes Wollfettolein	338	0,69	52,35
"Schwarzes Öl", aus geringwertigen Wollölen	331	0,67	67,30
"Brown pulling Oil" (für Lumpen), Wollfett		,	,
und Mineralöl	374	0,74	78,25

Emulsionswollöle werden aus neutralen Ölen, Ölsäure und wässerigem Ammoniak oder einer wässerigen Lösung von Natriumkarbonat dargestellt; sie bilden somit eine Emulsion von Öl in einer Seifenlösung. Zur Beförderung der Emulsionsbildung werden zuweilen Gummilösungen oder leimartige Substanzen zugesetzt, die sich durch Zusatz von starkem Alkohol nachweisen lassen, indem sie ausfallen.

Morawskis Untersuchungen ergeben, daß auch die aus den Walkwässern gewonnenen Walkfette sich als brauchbare Spickmittel erwiesen. Der Zusatz von Mineralölen zu solchen Wollölen wird noch dadurch begünstigt, daß noch 80 Teile Mineralöl mit nur 10 Teilen Ölsäure und 10 Teilen einer halbprozentigen Sodalösung eine gute Emulsion bilden, jedoch ruft ein größerer Mineralöl- oder Harzölgehalt in derartigen Ölen Flecke in den Tuchen hervor.

Die Untersuchung solcher Schmälzmittel besteht in einer Bestimmung des Natron- resp. Soda- und Ammoniakgehaltes und in einer Prüfung des mit Säure abgeschiedenen Gesamtfettes auf freie Fettsäuren, Neutralfett oder Mineralöl.

Emulsions worlde										
$N_2O$	NH3	Wasser	Fett- substanz	Fett- säuren	Neutral- fett	Unver- seifbares	Wasser- freie Na- tronseife	Gummi- artige Sub- stanzen	Autor	
°/o	%	º/₀	%	%	%	0/0	%	%		
0,91	0,32	84,45	16,16		_				Horwitz	
	-	76,67	20,86				0,91	0,72	Morwaski	
0,41	1,36	-	-	70,8	8,7	6,9			Lewkowitsch	
	12,50	34		45,0	7,0		1,5		Fuchsu. Schiff	

Emulsionswollöle

# 4. Firnis, Leinölfirnis, Ölfirnis

Jede Flüssigkeit, die beim Eintrocknen in dünner Schicht an der Luft einen festen, glänzenden Rückstand liefert, nennt man Firnis. Unter Firnis im eigenen Sinne des Wortes versteht man ein mit Sauerstoff oder sauerstoffübertragenden Substanzen — "Trockenstoffe", "Sikkative", wie Metalloxyde oder Metallsalze, versetztes und bei 210° oder 260° C erhitztes Leinöl oder ein anderes trocknendes Öl. Die Oxydation geht um so schneller vor sich, je schneller sie eingeleitet wird, d. h., daß das Leinöl zur Umwandlung in Firnis bei Luftzutritt so schnell wie möglich ins Kochen gebracht wird. Während rohes Leinöl etwa 3 bis 4 Tage und andere trocknende Öle noch länger zum Eintrocknen zu einer elastischen Haut braucht, wird die Aufnahme von Sauerstoff durch Leinöl und damit der Trockenprozeß nach dem Erhitzen mit Bleioxyd

derart beschleunigt, daß Leinöl sogar innerhalb 6—8 Stunden zu einer festen Haut trocknet.

Welche chemische Veränderung während des Kochens eintritt, ist bis jetzt noch nicht vollständig bekannt.

Nach Mulder findet eine Zersetzung des Linoleins = Leinölsäureglyzerid statt, wobei das Glyzerin abgespalten und sich in Form von Oxydationsprodukten verflüchtigt, und ein Teil der Leinölsäure in deren Anhydrid, das im unzersetzten Leinöl gelöst bleibt und den Firnissen die trocknenden und wertvollen Eigenschaften verdankt. Der andere Teil der durch das Kochen freigewordenen Leinölsäure nimmt beim Trocknen Sauerstoff auf und verwandelt sich in die anfänglich terpentinartige Oxyleinsäure  $C_{16}H_{26}O_5$ , während alles noch unzersetzte Leinöläure Glyzerid zu dem elastischen Linoxyn  $C_{32}H_{54}O_{11}$  eintrocknet.

Die Ansicht von Bauer und Hazura geht dahin, daß das Linoxyn nicht als Säureanhydrid, sondern als ein Glyzerid aufgefaßt werden muß. Der chemische Vorgang beim Trocknen des Leinöles, sowie anderer Öle besteht vermutlich darin, daß die Glyzeride der Ölsäure und der gesättigten Fettsäuren in die freien Säuren und Glyzerin gespalten werden. wobei dieses zu Kohlensäure und Wasser oxydiert wird, und darauf als Hauptreaktion das Glyzerid der Linolsäure in die Glyzeride von Oxylinolsäuren übergeht. Aus der Azetylzahl und Mulders Analysen leiten Bauer und Hazura für die Linolensäure neben der Addition von 3 Atomen Sauerstoff an den drei Doppelbindungen eine weitere Einschiebung von 2 Atomen Sauerstoff zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff unter Bildung alkoholischer Hydroxylgruppen ab. Nach Fahrion findet neben der Sauerstoffaufnahme eine Polymerisation und Anhydridbildung statt, wobei die Sauerstoffaufnahme weiter als zur Bildung eines Pentaoxyproduktes führen müßte. Weger nimmt den Eintritt von 6 Atomen Sauerstoff an und schließt unter Zugrundelegung der Englerschen Ansicht auf eine Bildung superoxydartiger Körper.

Daß eine geringe Zersetzung des Glyzerins stattfindet, unterliegt keinem Zweifel, da mit der Abspaltung von freien Fettsäuren gleichzeitig geringe Mengen Akrolein gebildet werden, was man an dem stechenden Geruche der Dämpfe während des Kochens erkennt. Diese Zersetzung kann jedoch nur eine sehr geringe sein, da die "gekochten Öle", sowie polymerisiertes Leinöl fast die theoretisch berechnete Menge Glyzerin geben; außerdem bestehen "gekochte Öle" aus Glyzeriden. Ferner findet beim Firniskochen eine geringe Sauerstoffaufnahme und eine Polymerisation statt, wobei Kohlenwasserstoffe nicht oder nur in sehr unbedeutender Menge gebildet werden, was man an der geringen Menge der unverseifbaren Bestandteile sehen kann. Beim Prozesse der Polymerisation sinkt besonders die Jodzahl und auch die Sauerstoffzahl, während die Säurezahl und Azetylzahl steigen.

Die oxydierten Öle sind durch die Gegenwart bedeutender Mengen von oxydierten Säuren charakterisiert, dagegen sind diese Säuren in den "gekochten Ölen" nur in geringer Menge vorhanden; man muß also annehmen, daß die gekochten Öle keine eingreifende Veränderung in ihrer chemischen Zusammensetzung erlitten haben. Die länger gekochten Öle (Dicköl, Standöl, Lithographenfirnis), die man ohne Sikkativ herstellt, und die geblasenen Firnisse unterscheiden sich aber wesentlich vom Leinöl.

Die Behandlung mit Sikkativen bildet eine Methode zur Darstellung von Metallsalzen (Bleisalzen oder Mangansalzen) der Fettsäuren von gekochten Ölen dadurch, daß unter dem Einfluß der hohen Temperatur, der die Öle beim Kochen ausgesetzt sind, eine Verseifung eintritt. Werden die Firnisse in dünner Schicht der Einwirkung des Luftsauerstoffs ausgesetzt und eingetrocknet, tritt der eigentliche chemische Prozeß ein, indem durch die katalytische Wirkung des Sikkativs, der Metallsalze der Fettsäuren, eine rasche Aufnahme von Sauerstoff bis zu 18°/0 stattfindet, die aber etwa 25°/0 beträgt, wenn die Menge der zugleich entweichenden flüchtigen Produkte, wie Wasser, Kohlensäure, niedrigmolekulare Fettsäuren, berücksichtigt wird. In wenigen Stunden geht die flüssige Schicht in eine glänzende, durchsichtige, feste und zugleich elastische Haut über, die für Gase und Flüssigkeiten sehr schwer durchlässig ist.

#### Firnisfabrikation

Die Darstellung eines Firnisses geschieht gegenwärtig in der Weise, daß man ein möglichst gut geklärtes, reines Leinöl mit einem von den Trockenmitteln, wie Blei und Manganverbindungen erhitzt.

100 kg Leinöl werden in einem bis zu ³/₄ gefüllten Kessel allmählich über freier Flamme erhitzt, bis das anfangs leicht aufwallende Öl ruhig fließt und keinen Schaum bildet; der gebildete Schaum wird abgeschöpft, hierauf 3 kg vollständig getrockneter Bleiglätte unter Umrühren in kleinen Portionen zugesetzt und erhitzt, bis die Bleiglätte sich gelöst hat, was etwa bei 215—225°C eintritt, und hält das Gemisch auf dieser Temperatur etwa 2 Stunden. Je niedriger die Temperatur beim Sieden ist, desto heller ist der Firnis. Der fertige abgekühlte Firnis wird in Fässer gefüllt und zum Klären stehen gelassen. Bei Anwendung gewisser Sorten Manganoxydhydrat genügt es, die Temperatur nur auf 180—200°C zu halten; bei Anwendung von Braunstein muß die Temperatur wesentlich gesteigert werden, bis auf 250°C, wobei man einen dunkleren Firnis von einem spezifischen Geruche erhält. Der so hergestellte Firnis wird als "gekochter" bezeichnet; man erhitzte früher dasselbe Öl nach dem Erkalten noch ein zweites Mal und nannte den so erhaltenen Firnis "doppelt gekochten" Firnis.

Sehr vorteilhaft erwies sich die Darstellung des Leinölfirnisses, die in der Weise geschieht, daß man das Leinöl auf dem Wasserbade erwärmt und die getrockneten und fein gepulverten Trockensubstanzen in einem leinenen Beutel in das erhitzte Leinöl einhängt.

Ein guter heller Firnis läßt sich auf kaltem Wege durch tüchtiges Schütteln eines Gemenges von 10 kg Leinöl mit 300 g fein zerriebener Bleiglätte und 600 g Bleiessig und darauffolgendem Stehenlassen herstellen, wobei sich noch Bleiessig und Bleiglätte abscheiden.

Ein neueres Verfahren zur Herstellung von Firnis ist das Kochen mit Dampf. Eigentlich kann hier von Kochen kaum die Rede sein, da Temperaturen von nur etwa  $150\,^{\circ}$  C erreicht werden. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Firnisse werden auch "kaltbereitete" genannt.

Man verfährt in der Weise, daß man Leinöl in einem kupfernen oder eisernen, mit einer guten Wärmeschutzmasse versehenen, freistehenden Kessel mittels durch eine Schlange zugeführten gespannten Dampfes so lange auf 150°C erhitzt, bis die Schaumbildung aufgehört hat. Hierauf löst man die Trockensubstanz in der doppelten bis dreifachen Menge ihres Gewichtes Leinöl bei 150°C auf und fügt unter fortwährendem Umrühren mittels eines mechanischen Rührers hinzu und läßt diesen bei derselben Temperatur drei bis fünf Stunden gehen.

Eine Modifikation dieses Verfahrens besteht darin, daß man das Öl mittels gespannten Dampfes auf 100°C erhitzt, mittels eines Kompressors einen kräftigen Strom feiner Luftbasen durch das Öl leitet, wodurch dieses sich infolge einer chemischen Reaktion bis auf 140°C erhitzt, das Wasser unter Schaumbildung entweicht und das Öl heller wird. Nach etwa 4—5 Stunden hört die Schaumbildung auf, man unterbricht fast vollständig den Luftstrom, läßt erkalten bis auf etwa 120°C, fügt die Sikkativlösung hinzu und leitet unter beständigem Umrühren einen Luftstrom noch zwei bis fünf Stunden.

Das Feuer und der Dampf kann auch bei der Herstellung von Firnis durch Heißwasser unter Druck ersetzt werden.

Die Konsistenz, Farbe und Trockenheit eines Firnisses hängen von dem angewendeten Verfahren, sowie von dem Sikkativ ab. Nach Weger werden die besten Resultate durch Anwendung eines Mangan-Bleisikkativs erhalten und zwar in einem Verhältnis von 5:1, bezogen auf metallisches Mangan. Die festen Trockenstoffe scheiden beim Lagern eine beträchtliche Menge von "Satz" aus, während die flüssigen Sikkative keinen Satz bilden. Die Trockenfähigkeit eines Firnisses hängt nur bis zu einem gewissen Grade von der Menge des zugesetzten Sikkativs ab; ein weiterer Zusatz bleibt ohne Einfluß auf die Höhe der Trockenfähigkeit; in manchen Fällen nimmt nach den Angaben von Weger die Trockenfähigkeit ab. Für eine mittlere Trockenzeit genügt ein Sikkativzusatz, der 0,05 bis 0,20% Mangan oder 0,4—0,6% Blei, bei einem Verhältnis von Blei zu Mangan wie 5:1.

Die zum Auflösen angewandten Mengen Trockensubstanz im Leinöl und die dabei nötigen Temperaturen sind in folgender Tabelle angegeben.

(Tabelle s. Seite 573.)

•	Angewandte Mengen	Minimal- temperaturen
Braunstein	ca. 0,5	ca. 250
Manganoxydhydrat	0,1-0,2	170-220
Mangansuperoxydhydrat	0,10,2	170-220
Manganborat	0,5—1,0	ev. kalt
(Mangansulfat und -chlorid)		250
(Mangannitrat)		150-170
(Manganchromat)		200
(Mangankarbonat)	11	ca. 280
(Manganoxalat)		270-280
Manganazetat	0,5	120 ev. kalt
Bleiglätte	0,5—1,0	ev. kalt
Mennige	0,5—1,0	27 27
(Bleizucker)	12	, יינ
(Mangansaures Blei)	0,2-0,5	150170
Harzsaures Manganoxydul, niedergeschlagen .	1-1,5	kalt,
" Manganoxyd, geschmolzen	2-3	gewöhnlich
" Bleimangan, "	1—3	120—150
Leinölsaures Mangan	1	gew. 150

Die eingeklammerten Verbindungen werden nicht so oft angewandt.

Für manche Verbindungen, z. B. für die weißen Anstrichfarben, wie Zinkweiß, Permanentweiß, ist der Bleigehalt der mit Bleiverbindungen dargestellten Firnisse sehr nachteilig, da die weiße Farbe (die Bleiverbindungen) des Firnisses auch durch die geringsten Mengen Schwefelwasserstoff gelb und braun gefärbt werden. In solchen Fällen verwendet man nur bleifreie Firnisse, die durch Behandlung von Leinöl mit Manganverbindungen, wie Braunstein, Manganoxydhydrat, Manganoxyd und besonders mit borsaurem Manganoxydul dargestellt werden. Auf 1000 g des bis nahe zum Sieden erhitzten Leinöles werden 1½ Teile borsaures Mangan genommen, wobei die Lösung in ¼—¼ Stunde stattfindet.

Zur Prüfung eines Leinöles auf seine Brauchbarkeit zur Firnisfabrikation dienen folgende Bestimmungen:

Erhitzt man Leinöl in einem Reagenzglase auf 300°C oder höher, so bleibt es klar, wenn es zu den älteren, gelagerten Ölen gehört und man spricht dann von einem brauchbaren Öle, aus dem sich Wasser und Schleimstoffe beim Lagern ausgeschieden haben und das die besten Firnisse liefert. Schäumt ein Leinöl und bildet eine Schleimschicht, so gehört es zu den frischen sogenannten "jungen Ölen" die ungenügend raffiniert sind. Thompson bringt den Schleimstoff mit den enthaltenen anorganischen Salzen in Zusammenhang, die sich beim Lagern des Öles

abscheiden und die im Öle verbliebenen organischen Verunreinigungen mit niederreißen. Diese Verunreinigungen lassen sich durch Raffination entfernen.

Die Trockenzeit bestimmt man in der Weise, daß man einige Tropfen des Öles mittels eines Glasstabes oder Pinsels in gleichmäßiger Schicht auf eine Glastafel aufträgt und bei einer Temperatur von 15°C unter Vermeidung des direkten Sonnenlichtes trocknet, wobei man von Zeit zu Zeit prüft, wie sich der Anstrich bei einem stärkeren Drucke verhält.

Das spezifische Gewicht eines reinen Leinölfirnisses schwankt zwischen 0,935 und 0,945 bei 15°C. Durch einen Zusatz von Mineralöl, Tran und anderen fetten Ölen wird das spezifische Gewicht des Firnisses erniedrigt, durch Harzöl erhöht.

Weger fand, daß reines, junges Leinöl eine Refraktion im Zeißschen Butterrefraktometer von 80,2—81,5° bei 25° C und 71,4° bis 72,5° bei 40° C zeigt, die durch Polymerisation, wie durch Sauerstoffzufuhr (künstliche beim Blasen und Einkochen oder natürliche beim Lagern) erhöht wird, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

Leinöl A	$81,3^{0}$
Dasselbe 11 Monate bei Luftzutritt aufbewahrt	88,00
" schnell auf 280°C erhitzt	$82,1^{0}$
" 40 Stunden auf 180—190° C erhitzt	$90,9^{0}$
" kurze Zeit auf 360°C erhitzt	$102,3^{0}$
Leinöl B	$80,2^{0}$
Dasselbe 20 Stunden bei 150°C geblasen	$92,6^{0}$
, 25 , , , ,	$95,0^{0}$
Firnis aus B mit 1% harzsaurem Bleimangan	,
kalt bereitet	$81,6^{0}$
Firnis aus B mit 3% harzsaurem Bleimangan	
kalt bereitet	$83,6^{0}$
Firnis aus B mit 5% harzsaurem Bleimangan	
kalt bereitet	$85,8^{\circ}$
Derselbe 1 Stunde auf 150°C erhitzt	$86,7^{0}$
Firnis mit Bleiglätte und Manganoxydhydrat.	$85,5^{0}$
Elektrofirnis	89,80
Standöl	$99,3^{0}$
18 Monate bei Luftzutritt aufbewahrte Firnisse	
bis	$99,7^{0}$

Leinöl zeigt eine Säurezahl von 3,0, beim Firnis steigt sie auf 12 und bei stark eingedickten Ölen über 30.

Ein Leinöl, das erhitzt wird und infolgedessen Sauerstoff absorbiert, zeigt niedrigere Jodzahlen und um so niedrigere, je länger und höher es erhitzt war. Bei jungen Ölen kann die Jodzahl als Maß für den Gehalt an schnelltrocknenden Glyzeriden dienen. Anders verhält sich

die Jodzahl bei älteren Ölen, bei denen eine niedrige Jodzahl auch durch Oxydation oder Polymerisation bedingt sein kann. Eine niedrige Jodzahl in einem Leinöle kann also dessen Unbrauchbarkeit für die Firnisfabrikation nicht beweisen.

Wie Weger<sup>1</sup>) gezeigt hat, verhält sich die Sauerstoffzahl wie die Jodzahl. Er bestimmte in verschieden behandeltem Leinöl und Firnis die Gewichtszunahme infolge von Sauerstoffabsorption und fand folgende Werte:

Indisches Leinöl	$16,8-17,3^{0}/_{0}$
Dasselbe vor dem Aufstrich kurze Zeit auf	
$150^{\circ}$ erhitzt	17 º/o
Dasselbe in der Kälte mit Luft angeblasen	$16,7^{0}/_{0}$
Älteres Leinöl	$15,1-15,7^{0}/_{0}$
Dasselbe für Firnisbereitung angeblasen	$14-15^{\circ}/_{0}$
Bleiglättefirnis des Handels	$14,6-14,8^{0}/o$
Manganoxydhydratfirnis des Handels	$14,7^{0}/_{0}$
Kaltbereitete Resinatfirnisse	bis $17,6^{\circ}/_{\circ}$
Resinatfirnis vor dem Aufstrich 4 Stunden	
auf $150-170^{\circ}$ C erhitzt	16,2°/o
Bei Luftzutritt aufbewahrte Firnisse .	bis 11,0°/ <sub>0</sub>
Standöl	10,7—11,1°/o

Nach Lipperts<sup>2</sup>) Angabe zeigen sikkativreiche Firnisse geringere Gewichtszunahme als sikkativarme.

Leinöl	mit	$0,20^{\circ}/_{0}$	Mn					$14^{-0}/_{0}$
77	77	$0,15^{0}/_{0}$	77	• .				$14,5^{0}/_{0}$
77								$15,7^{0}/_{0}$
27	77	$0,02^{0}/_{0}$	77	•				$17,0^{\circ}/_{\circ}$

Zur Bestimmung von rohem Leinöl in Firnissen, die bei erhöhter Temperatur dargestellt worden sind, ist die Hexabromidprobe. Diese wird nach Hehner und Mitchell ausgeführt, indem man 2 g des Öles in 40 ccm Äther löst, mit etwas Eisessig versetzt, bei 45 °C Brom bis zu einem gewissen Überschuß zutropfen läßt, filtriert, wäscht den Rückstand aus und trocknet. Beim Erhitzen des Leinöles nimmt die Ausbeute an Hexabromiden stark ab, und zwar in weit stärkerem Maße als die Jodzahl. Die über freier Flamme gekochten Leinöle erleiden eine Polymerisation. In Firnissen, die nicht auf eine so hohe Temperatur erhitzt worden sind, liefert diese Probe nicht einen ebenso sicheren Aufschluß, weil die Öle, die keine weitgehende Polymerisation erlitten haben, annähernd noch dieselbe Menge von Hexabromid liefern,

<sup>1)</sup> Weger, Chem. Revue über Harz- u. Fett-Ind. 5, 213 (1898).

<sup>2)</sup> Lipperts, Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 433 (1898).

wie die ursprünglichen Öle. Diese Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Charakteristika von Firnisölen (Lewkowitsch)

					Spezifisches Gewicht	Jodzahl	Hexabromide aus den Glyzeriden %
Leinöl, ro			•		0,9308	186,4	24,17
Hell geko	chtes Lei	ınöl	٠	•	0,9429	171,0	20,97
Doppelt g	ekochtes	Leinöl			0,9449	169,96	13,03
Ozonisiert	es Leinö	l			0,9310	180,1	36,26-36,34
22	22				0,9388	171,2	25,73
**	27				0,9483	169,7	30,19
Safloröl, 1					0,92461	146,46	Spuren
Doppelt g	ekochtes	Safloröl			0,9340	137,3	_
Hell	22	19			0,9360	139,1	
27	"	77			0,93613	137,0	_
Doppelt	27	"			0,9447	141,8	
79	"	"			0,95035	127,3	_
						1	

(Konstanten und Variablen von Handelsfirnissen s. Seite 577.)

Der Gehalt des Leinöles an unverseifbaren Bestandteilen beträgt nach Thomson und Ballantyne¹) und Lewkowitsch²) im Durchschnitt etwa 1º/₀; dieser Gehalt bleibt unverändert auch bei längerer Kochdauer und höherer Temperatur. Enthält das Leinöl mehr als 1,5 º/₀ Unverseifbares, so sind Verunreinigungen oder Verfälschungen vorhanden. Die Beschaffenheit, Löslichkeit und Jodzahl des Unverseifbaren gibt nach der Untersuchung von Thoms und Fendler³) einen Fingerzeig, ob das Leinöl mit Mineralöl verfälscht war. Sie beweisen ferner, daß der Gehalt eines Leinöles an Unverseifbaren nicht steigt und infolgedessen auch die Jodzahl des Unverseifbaren keinen Schwankungen unterworfen ist, daß durch Autoxydation des Leinöles der Gehalt an Unverseifbarem beim Entfernen des Schleimes durch Erhitzen nicht wesentlich abnimmt und daß im Gehalt an Unverseifbarem beim extrahierten und gepreßten Leinöl kein Unterschied vorhanden ist.

<sup>1)</sup> Thomson und Ballantyne, Journ. Soc. Chem. Ind. 10, 236 (1891).

<sup>2)</sup> Lewkowitsch, Chem. Revue über Fett und Harz-Ind. 5, 211 (1898).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Thoms und Fendler, Ber. pharm. Ges. 14, 149 (1904), Chem. Ztg. Rep. 1904, 134; 1904, 841; 1906, 832.

Handelsfirnissen	
Von	
Variablen	
$\mathfrak{n}\mathfrak{n}\mathfrak{d}$	
nstanten	

					4.	r	ırnı	s, 1	-em	0111	rnis	s, O	lfir	118								577	
Autor	Fahrion	2	*	Ulzer	Wild	Bach	Williams	2	: #	: :	: F	: =	: =	Kitt	\$	=	: ::	: 52	: :	· t	Lewkowitsch	Me Ilhinev	C~
Oxydierte Säuren %	0,5	4,1	2,7	1	ı	1	1	1	1	1		1		1	1	1			1	-	1	1	-
Unverseif- bares		1		0,3-0,72		0,43-1,71	2,34	1,27	2,11	2,01	2,04	2,14	2,08		1		i	1	_	1	1,9	1.12	
Hehner-zahl		1	1	92-92,3	(2 Proben)		1	1			-			l	1			1	1		1	1	-
Jodzahl	101,3	77,3	73,7	145,1—157,2 92—92,3	149,7-153,4  (2 Proben)		1	1	ı			1	I	159,0	100,7	95,6	83,6	79,1	76,2	71,1	161,0	180.4—183.3	
Verseifungs- zahl		1		188,1 - 192	1	-	182,2	180,9	179,5	189,3	185,6	183,0	193,9	188,7	189,1	189,1	186,6	187,2	187,2	192,3	191,0	187,5—192.2	
Säurezahl	13,4	24,9	32,6	1	1	1	8,85	2,06	12,43	19,69	20,89	24,97	14,02	4,8	5,2	7,8	9,5	9,1	11,7	18,8	1	2,8—6,4	
Spezifisches Gewicht bei 15,5°C		1	I		1		0,947	0,948	0,961	0,972	0,982	0,983	1		1	1	1	1		İ	0,9493	0.9355 - 0.94742.8 - 6.4187.5 - 192.2180.4 - 183.3	
R Beschreibung der Öle	Etwas dünn	E Sehr viskös	E Klebrig, fadenziehend.	ļ	    Bd.	П.	Sehr "dünn"	"Dünn"	"Dünn"	"Dick"	"Dick"	Sehr "dick"	Festes Öl	l	In der Konsistens in	don goodpanon		dinn this columns	"aulill Dis "Schi Vis-	NOS VALLES ENTRE	Doppelt gekochtes Öl.	Firnisöle des Handels.	

Folgende Tabelle bringt die von Thoms und Fendler gefundenen Werte:

	,	Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen	Jodzahl der unverseifbaren Bestandteile
1.	Abgelagertes Leinöl aus Archangelsaat	1,09	88,14
2.	Frisches " " "	1,08	95,24
3.	Leinöl aus Laplatasaat	0,98	90,67
4.	" " Memelsaat	1,09	92,34
5.	Frisches Leinöl aus Laplatasaat	0,99	96,98
6.	Bassinschlamm von Laplataöl	1,03	83,45
7.	Vom Schlamm abgesaugtes Leinöl	1,01	96,63
8.	Eingetrocknete Haut aus 2	1,12	60,10
9.	200 ccm von 5 im Becherglas 3 Monate		
	am Licht gestanden	0,96	86,05
10.	200 ccm von 5 im Becherglas 3 Monate		
	im Dunkeln gestanden	0,98	93,92
11.	Eingetrocknete Haut aus 4	1,03	55,85
12.	Durch Erhitzen entschleimtes 2	1,06	86,78
13.	,, ,, ,, 5	0,95	91,23

Leinöl ist das einzige Öl, das mit Vorteil für die Fabrikation von Firnissen gebraucht werden kann. Die Erfahrung hat gelehrt, daß baltisches Öl, entsprechend der größeren Reinheit der baltischen Saat, sich für die Darstellung von Firnis besser eignet, als indisches Öl. Kalt geschlagenes Leinöl ist infolge seines geringen Gehaltes an festen Glyzeriden geeigneter zur Fabrikation von Firnissen, als heißgepreßte Öle. Die aus anderen pflanzlichen trocknenden Ölen gewonnenen Firnisse zeichnen sich durch eine geringere Trockenfähigkeit aus, als die Leinölfirnisse.

Trockenstoffe. Sikkative. Zuerst wurden bei der Firnisgewinnung als Trockenstoffe nur die Metalloxyde des Bleies und Mangans oder ihre Salze wie Massicot, Mennige, Braunstein usw. verwendet. Die Wirkung dieser Metalloxyde ist im wesentlichen nichts anderes als eine Katalyse, die durch die Fähigkeit der Metalle, verschiedene Oxydationsstufen, hauptsächlich Superoxyde zu bilden, hervorgerufen wird. Zink, Kupfer und Eisensalze haben nicht die Fähigkeit, den Ölen die gewünschte Trockeneigenschaft zu verleihen. Auch Manganazetat, Manganoxalat und Manganborat haben den Erwartungen nicht entsprochen. Dagegen zeigen die sogenannten seltenen Erden, wie Cer, Lanthan und Didym eine gewisse Wirkung, die der des Mangans jedoch nachsteht. Auch die Verwendung der Metallsalze der Harzsäuren als Sikkative wurde angenommen, da Kolophonium Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Man

unterscheidet im Handel "gefällte" und "geschmolzene" Sikkative. Durch "Fällen" oder "Schmälzen" des Kolophoniums mit einem Mangan- oder Bleisalz erhält man entsprechende Sikkative. Gefällte und geschmolzene Sikkative unterscheiden sich durch ihren Wassergehalt, indem die "gefällten" Sikkative bedeutende Mengen von Wasser, bis zu 6%, enthalten. Zur Darstellung der Trockenstoffe werden auch die Metallsalze der Leinölfettsäuren verwendet, die durch "Fällen" oder "Schmelzen" der aus Leinöl durch Verseifen erhaltenen Seifenlösungen mit Metallsalzen oder durch Zusammenschmelzen der Fettsäuren mit Oxyden. Lewkowitsch stellte Sikkativ auch aus Tungöl dar. Die aus Leinölfettsäuren, Tungölfettsäuren und Kolophonium dargestellten Sikkative werden wegen ihrer Löslichkeit in Terpentinöl, Äther, Chloroform und Leinöl als lösliche Sikkative bezeichnet.

Bei der Untersuchung der Trockenmittel kommt vor allem der Gehalt an Mangan und Blei und dann die Säure, an die die Metalle gebunden sind, in Betracht, da es von letzterer abhängt, ob resp. bei welcher Temperatur das Metall zur Wertung gelangen kann. So wirken die Chloride, Karbonate, Sulfate usw. erst bei einer viel zu hohen Temperatur auf Leinöl, als daß sie für die Firnisfabrikation von Wert sein könnten. Die Bestimmung des Metallgehaltes darf nicht durch Einäscherung bestimmt werden, da suspendierte Oxyde, die nicht chemisch an Fettsäuren oder Harzsäuren gebunden sind, nicht nur für die Firnisfabrikation wertlos, sondern sogar schädlich sind dadurch, daß sie den Firnis trübe machen. Es empfiehlt sich daher, das Sikkativ vor dem Einäschern in Äther oder Chloroform oder Terpentinöl zu lösen; ein gutes Sikkativ muß in diesen Lösungsmitteln löslich sein.

Metallgehalt der Handelssikkative

intotalig on all their		OH GOLDBINE WOLLY	
		Theoretisch berech- neter Metallgehalt an Mn resp. Pb in Prozenten	3.6 -4-33 1-14 3 -
Braunstein		63,2	30—55—60
Manganoxydhydrat		62,5	95 55
Mangansuperoxydhydrat		52,4	35—55
Borsaures Mangan			15
Bleiglätte		92,8	
Harzsaures Manganoxydul, gefällt.		7,7	6,7
Harzsaures Manganoxyd, geschmolz	en	5,3	3,5
(Harzsaures Blei)		24,0	_
Harzsaures Bleimangan			89 Pb
Leinölsaures Mangan		8,9	1,5—2 Mn
(Leinölsaures Blei)		26,9	99,5
Leinölsaures Bleimangan			
•			37*

Bei der Untersuchung von löslichen Sikkativen, Linoleaten und Resinaten kommt der Gesamtgehalt an Blei und Mangan nicht in Betracht, sondern der Gehalt an leichtlöslichem Metall, da die unlöslichen Bestandteile, wie Mangankarbonat oder Oxyd, Sand usw. gar keine Wirkung ausüben. Man bestimmt zuerst die Menge von Blei und Mangan in der veraschten Substanz; es empfiehlt sich, in der Asche auch Kalzium zu bestimmen, da Kalziumresinat ein zulässiger Bestandteil eines Sikkativs ist.

Ein anderer Teil der Probe wird mit Äther, Chloroform oder Terpentinöl extrahiert, die Lösung filtriert, bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand eingeäschert. (Als Lösungsmittel für Resinate und Linoleate und als Ausscheidungsmittel für Oxyd, Karbonat, Sand usw. wendet man Äther an und bei bleihaltigen Produkten Chloroform oder Terpentinöl.) In der Asche bestimmt man das Pb oder Mn quantitativ; die Differenz zwischen beiden Resultaten ergibt die in dem Sikkative vorhandene Menge Blei oder Mangan.

Den organischen Bestandteil der Firnispräparate bilden im allgemeinen Harz oder Leinölsäure und auch zuweilen Ölsäure. Zum Nachweis genügen die physikalischen Eigenschaften und der Geruch beim Verbrennen. Liegt aber ein Gemisch von Linoleat oder Resinat vor, so empfiehlt es sich, auch die Säuren in Freiheit zu setzen und diese zu untersuchen.

Die Untersuchung und Bestimmung der Fettsäuren und Harzsäuren ist von geringer Bedeutung; sie wird ausgeführt, indem man die ätherische Lösung mit einer Mineralsäure zersetzt. Diese Untersuchung gibt aber keinen genügenden Anhaltspunkt zur Beurteilung der Wirkung des Trockenstoffes.

Druckerschwärze. Die zum Druck von Büchern, Lithographien, Kupferstichen benutzte und im Handel als Buchdruckfirnis, Steindruckfirnis, Kupferdruckfirnis bekannte Druckerschwärze ist nichts anderes als ein sehr konsistenter, schnell trocknender Leinölfirnis, den mit Ruß, Frankfurter Schwarz oder Kohle in feinster Verteilung vermischt worden ist. Durch einen Zusatz von Seife erhält die für der Buchdruck bestimmte Schwärze die Eigenschaft, von befeuchtetem Papier rein von den Lettern weggenommen zu werden, wodurch das unangenehme Schmieren vermieden wird.

Zur Darstellung wird gewöhnlich nur schleimfreies Leinöl, Mohnö oder Nußöl angewandt. Dieses wird in gußeisernen oder kupferner Kesseln, bis zur Hälfte gefüllt, über den Siedepunkt erhitzt, bis sich brennbare, unangenehm riechende Dämpfe entwickeln. Hierauf zünde man die Dämpfe an, und nachdem sie eine Zeitlang gebrannt haben deckt man den Kessel mit einem Deckel zu, wobei die Flamme auslöscht und kocht so lange, bis sich eine Haut auf der Oberfläche des Leinöles bildet, oder bis eine Probe auf einem kalten Teller eine dicke Konsistenzeigt und sich zwischen den Fingern Fäden bilden. Bei ungenügenden

Kochen läuft die mit so dargestelltem Firnis gedruckte Schrift aus, es ziehen sich Ölteile in das Papier, die Schrift erscheint mit einem gelben Rande und färbt ab.

Für farbigen Druck wird der Firnis mit Zinnober, Berliner Blau, Indigo usw. vermischt.

Öllacke. Unter Öllacken versteht man Auflösungen von Harzen in reinem Leinölfirnis, die gewöhnlich mit Terpentinöl verdünnt werden. Von den Harzen werden Bernstein, Kopal, Anime, Damarharz, Asphalt angewandt.

Die Darstellung geschieht in der Weise, daß die Harze, Bernstein, Kopal usw. (10 Teile) in einem Kessel über gelindem Feuer in einem derartig konstruierten Ofen geschmolzen werden, daß der Kessel nur wenig in den Herd hineinreicht und das Feuer nur wenig den Boden des Kessels berührt. Sobald das Harz schmilzt, wird die erforderliche Menge (20—30 Teile) siedenden Leinölfirnisses in den Kessel gebracht und das Gemisch etwa 10—20 Minuten lang gekocht. Hierauf läßt man den Kessel auf 140°C abkühlen und fügt die nötige Menge (25—30 Teile) Terpentinöl hinzu.

Einen besonderen Wert bei der Fabrikation legt man auf die Auswahl geeigneter Lackharze, die zwecks Auflösung einer Vorbereitung durch Erhitzen auf über 300°C unterworfen werden, wodurch sie schmelzen und eine gewisse Zersetzung erleiden. Es destillieren hierbei ölige Bruchteile über, die zu einem Gewichtsverlust von 5—25°/<sub>0</sub> führen.

Der wichtigste Unterschied zwischen Öllack und Ölfirnis besteht in dem Gehalte des ersteren an Harzkörpern. Man unterscheidet, je nach dem Verhältnis von Harzkörper zu Öl, magere und fette Lacke, und in anderer Hinsicht Kopallacke, Bernsteinlacke, Harzlacke und Mischlacke, wobei als Kopal hauptsächlich Kongo- und Manila-, ferner Kauri-, Sansibar-, Brasil-, Gabon- und andere Kopale in Betracht kommen, unter Harz kaum jemals freies Harz (Kolophonium), sondern meist harzsaure Salze — fast ausschließlich harzsaures Kalzium, selten Magnesium oder Baryum- oder Harzester zu verstehen sind.

Beim gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse ist die Ausführung der chemischen Analyse eines Öllacks selten möglich und noch seltener von Bedeutung für die Beurteilung des praktischen Wertes. Zur Beurteilung eines Öllacks gehört eine bedeutende praktische Erfahrung, um die chemischen Methoden zu deuten und zu handhaben.

Bei der chemischen Analyse eines Lacköles kommt zunächst die Entfernung und Bestimmung des flüchtigen Lösungsmittels in Betracht. Die Entfernung geschieht durch Behandlung von 100 g Lacköl in einem Dampfstrome, bis kein flüchtiges Öl mehr übergeht. In dem so erhaltenen Öle bestimmt man das spezifische Gewicht, den Siedepunkt und die Jodzahl, die bei echtem amerikanischem Terpentinöl 350—400 beträgt. Die Menge des flüchtigen Lösungsmittels bestimmt man einfach durch einstündiges Erhitzen im Trockenschranke auf 170°C. Hierauf trocknet

			Ursprüngl	Ursprüngliche Harze				Nach dem Erhitzen auf 300 ° C	Erhitzen a	uf 300 ° C	
	Sanrezohl	Ver-	Un- verseif-	Jod	Jodzahl	Löslich- keit in	Sänvezshl	Ver-	Un- verseif-	Jodzahl	zahl
	Daul Canil	zahl zahl	bares º/º	JCI	Br	Alkohol %		zahl	bares °/°	ıor	Br
Handelskopal	109,8	143,1	. 7,96	135,5	183,6	93,06	26,49	85,4	14,73	124,3	181,3
	42,43	66,82	14,99	191,2	114,6	54,83	24,94	61,04	46,40	143,7	233,5
Kopal, Sierra Leone	72,83	119,03	18,81	105,7	96,05	1	12,89	114,9	17,22	125,5	173,6
Kopal, Manila	127,6	175,17	15,98	137,9	188,2	1	68,21	136,3	22,99	133,3	186,4
Kopal, Brasilien	108,99	171,4	7,66	127,7	72,66	l	46,25	113,8	38,74	136,7	225,9
Kopal, Sierra Leone	65,7	110,5	16,27	94,55	117,0		15,32	123,8	22,31	95,23	135,4
Kauri	37,39	53,84	20,02	66'06	1	1	17,14	61,07	10,39	67,70	74,71
Mastix	52,73	81,79	51,13	175,7	185,0	84,41	23,23	50,24	49,28	165,0	217,8
Schellack, dunkel .	61,13	203,0	3,56	35,57	13,25	1	l	1	1		-
Sandarac, Mogador.	134,39	143,42	13,2	112,2	86,66		64,84	136,14	14,28	126,4	69,13
Sandarac, Australien	131,15	134,32	17,44	125,4	63,83		9,901	137,26	9,93		l
Anime Nr. 1	18,69	73,15	6,3	105,3	182,7	1	9,25	58,73		106,1	207,4
Anime Nr. 2	30,22	93,5	6,85	96,21	95,85	ļ	1		j	1	
Dammar	35,22	32,73	75,96	127,5	169,4	1	10,85	60,44	86,57	127,0	196,8
Bernstein	16,7	121,27	18,86	58,98	82,82	1		1		1	1
"Succinit"	11,24	113,68	2,06	55,05	78,4	1	10,60	99,19	16,25	74,34	147,8
Kolophonium			1				146,46	153,01	15,94	133,7	302,1

man den im Kolben zurückgebliebenen Rückstand und ermittelt die beim Verseifen erhaltene Glyzerinmenge und findet so die annähernde Menge des fetten Öles. Die Glyzerinbestimmung ist bei Firnis erstens an sich ungenau und zweitens kann das Glyzerin auch aus einem Harzester stammen. Nicht nur die Art des Harzes, sondern auch dessen Qualität können nicht ermittelt werden, weil sie auf 300°C erhitzt werden und dadurch ihre chemische Zusammensetzung vollständig verändert wird. Lewkowitsch bringt in der vorstehenden Tabelle die Resultate einer ganzen Reihe von ihm untersuchter Lackharze und durch Erhitzen auf 300°C erhaltener Substanzen.

(Tabelle s. Seite 582.)

Von besonderer Bedeutung für die Charakterisierung eines Öllackes ist die Bestimmung der Asche, die angibt, welches Metall in dem Sikkative enthalten war. Der Aschengehalt bei einem Kopallack darf nur sehr gering sein, d. h. außer Blei und Mangan nur Spuren von Kalk enthalten. Findet man größere Mengen von Kalzium (Baryum, Magnesium), so deutet das auf einen Zusatz von Harzkalk (Kalziumarseniat) hin, der dem eingetrockneten Lacke eine scheinbar größere Härte und hohen Glanz verleiht. Aus dem Kalkgehalt läßt sich die Menge harzsauren Kalziums berechnen, da in den meisten technischen Produkten 1 Teile Kalzium 25 Teile Harzkalk entsprechen.

# 5. Geblasene Ole, Oxydierte Öle

Die im Handel unter dem Namen "geblasene Öle" (blown oils), "verdickte Öle" (thinkened oils), "lösliches Rizinusöl" (soluble castor oil) und anderen bekannten Öle werden in besonders zu diesen Zwecken konstruierten Apparaten durch Erhitzen von halbtrocknenden pflanzlichen Ölen, Tranen, flüssigen Wachsen und trocknenden Ölen auf Temperaturen, die zwischen 70° und 120° C liegen, unter gleichzeitigem Rühren und Einblasen eines Luftstromes oxydiert. Das Rühren und Einblasen unterhält man solange, bis das gewünschte spezifische Gewicht erreicht ist. Die auf solche Weise behandelten Öle nehmen an Dichte und Viskosität zu, die den des Rizinusöles nahe kommen, unterscheiden sich jedoch von diesem dadurch, daß sie mit Mineralölen mischbar sind, weswegen sie als "lösliches Rizinusöl" bezeichnet werden, ferner, daß sie in Alkohol viel schwerer löslich sind. Sie lösen sich in Alkohol viel leichter, als die nicht oxydierten Öle. So fanden Benedikt und Ulzer, daß sich ein Teil Baumwollsamenöl bei 18°C in 35,7 Teilen absoluten Alkohols, ein Teil geblasenes Baumwollsamenöl (Laboratoriumsversuch) in 22,9 Teilen und ein Teil geblasenes Handels-Baumwollsamenöl in 14,9 Teilen absoluten Alkohols löst.

Die auffallende chemische Veränderung, die die Öle durch das Blasen erleiden, ist aus der nachstehenden Tabelle (S. 584) ersichtlich. Es werden wahrscheinlich beim Einblasen von Luft Superoxyde gebildet, die auf einen Teil des Öles je nach der Temperatur rascher oder langsamer oxydierend wirken, wie dies auch von Engler bei Terpentinöl

Geblasene Öle im Labo-

	Spezifisches Gewicht bei 15,5°C (Wasser 15,5 = 1)	Freie Fett- Säuren berechnet auf Ölsäure	> Unverseifbares	Verseifungszahl	Jodzabl	Unlösliche Fett- säuren (Hehnerzahl)
Rüböl	0,9141	5,10	0,65	173,9	100,5	94,76
" 5 Stunden geblasen	0,9275	5,01		183,0	88,4	
,, 20 ,, ,,	0,9615	7,09	0,76	194,9	63,2	85,94
Walratöl	0,8797	1,97	36,32	130,4	82,1	
Walratöl, 25 Stunden geblasen	0,8989	3,27	34,65	142,3	67,1	
Baumwollsamenöl		1,1	1,05	190,4	108,8	94,22
Oxydiertes Baumwollsamenöl, erhalten durch Exponieren auf Chamoisleder und Aus- ziehen mit Petroläther						
nach 8 Tagen		6,69	1,13	223,1	55,4	85,34
,, 12 ,,		6,94	1,33	227,5	46,3	83,62
Öl, erhalten durch Extraktion des mit Petroläther bereits ausgezogenen Leders mittels Äther	_	16,79	0,72	271,3	29,1	74,20

#### Geblasenes Baumwoll-

						Spezifisches Gewicht bei 15,5° C	Ver- seifungs- zahl
Baumwollsamen	öl .					0,9250	
,,	2 8	Std.	bei	$120^{0}$	geblasen	0,9262	194,0
,,	4	,,	"	120°	,,	0,9291	194,9
"	6	"	,,	$120^{0}$	,,	0,9350	196,1
,,	10	,,	,,	120°	"	0,9346	196,8

beobachtet worden war. Es entweichen hierbei flüchtige Fettsäuren, Akrolein und Kohlenwasserstoffe und es entstehen Oxysäuren, wobei sich durch Polymerisation auch Laktone bilden.

ratorium dargestellt

, ıren	ige	der Säuren	Molekt	largewi		an an	Nichtfi säuren	üchtige frei vo	Fett-	
sliche re Sät	Lösliche, htflüchti Säuren	ıl der n Säu	hen n en, tigen		n, Säure	Oxydierte Säuren	dierter	Säure erseifba	n und	
Lösliche, flüchtige Säuren	Lösliche, nichtflüchtige Säuren	odzab	unlöslichen Säuren	slich flüch Säure	sliche igen S	Oxy		e- ur- cht	chmelz- punkt	Autor
°/₀	%	Jodzabl unlöslichen	E O	löslichen, nichtflüchtigen Säuren	löslichen, flüchtigen Säuren	%	%	Mole- kular- gewicht	Schmelz- O punkt	
										,
0	,52	_	_					_	_	
	-	_	-	_						Thomson und
$9,\!20$	0,82	66,5	327	241	72				-	Ballan-
			-							tyne
		-	-			-		<u> </u>	-	}
-	-	_	1 -			0,27	92,9	278,1	35,36	
		-								
			_	_		20,62	63,59	276,2	45,46	Fahrion
	_					19,13	63.16	273,2	46	
						,,	,,	, .		
	_		-			37,72	35,76	269,1	51	

### samenöl (Lewkowitsch)

Flüchtige Fettsäuren pro Gramm gemessen in mg KOH	Oxydierte Fettsäuren	Ver- seifungs- zahl	Hehner- zahl	Schein- bare Azetylzahl	Wahre Azetylzahl
0,1	_	200,2	95,7	7,7	7,6
2,88	0,51	203,9	94,8	14,2	11,32
2,44	0,87	212,0	92,9	22,9	20,46
4,60	0,94	215,2	91,9	30,0	25,4
4,16	1,28	218,4	91,4	35,0	30,84

### Geblasene

						Spezifisches Gewicht bei $15,5^{\circ}$ C (Wasser $15,5 = 1$ )	Freie Fett- säuren berechnet a. Ölsäure	S Unver-	Verseifungs- zahl	Reichert- Meißlsche Zahl	Jodzal	Spezifische Temperatur- reaktion
Geblasenes	Rüböl			•		0,9672	4,93	2,80	197,7		63,6	253
27	22					0,9714			205,6			
2)	27					0,9772	8,5		163		47,2	
27	27					0,9745	4,1		175,1	_	54,1	
27	17					0,9674	4,88		267,5	8,8	65,3	
2)	Jambaöl					0,9169		0,65	174,9		99,5	
<b>?</b> ?	Baumwo	lls	ame	enö.	l.	0,9740	3,38	1,00	213,2	_	56,4	227
77		"				0,9722		-	213,7	-	_	
Geblasener	Robben	tra	n			0,9815	16,5		221,0		78,2	

### Geblasenes Kolzaöl

	-	ezifisches fewicht	Brechungs- exponent bei 40°C	Crismer-Zabl (absoluter Alkohol)	Jodzahl	Köttstorfer- zahl	Säurezahl
Gereinigtes Kolzaöl	15,5	0,9135	60	89,5	96,20	170,00	4,50
Geblasenes "	15,5	0,9772	70	39	47,20	163,00	16,90
" "	15,5	0,9745	70	53,5	<b>54,</b> 10	175,10	8,16
Olivenöl	$\frac{40}{40}$	0,9059	54		82,51	190,80	2,44
Olivenöl I geblasen bei 92,5° C	$\frac{40}{40}$	0,9392	59,4		53,01	209,29	11,33
" II " " 120° C	$\frac{40}{40}$	0,9717	61,9		31,38	238,87	27,28

## Fettsäuren aus geblasenem

	Schmelzpunkt	Erstarrungs- punkt (Wolfbauer) °C	Ver- seifungs- zahl
Fettsäuren aus gereinigtem Kolzaöl	Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig	- Automo	174,00
Fettsäuren in Petrol- \ Geblasenes Öl 1898	32		152,00
äther löslich , " , " 1901	33		159,00
Fettsäuren in Petrol- \( \) , , 1898	schwerflüssig		191,00
äther unlöslich , " , 1901	schwerflüssig		189,00
Fettsäuren aus Olivenöl	- 1	21,70	200,61
Fettsäuren aus geblasenem Olivenöl I		22,40	206,01
" " " " " " " " " " " " " " " " " " "		28,40	227,74

### Handelsöle

Unlösliche Fettsäuren (Hehnerzahl)	Lösliche, Effüchtige Säuren	Lösliche, nicht- flüchtige Säuren	Jodzahl der unlöslichen Säuren	gewic	löslich., flücht.	Oxydierte Säuren	Scheinbare Azetylzahl	Wahre Azetylzahl	Autor
84,97	1,90	1,94	62,7	296	104				Thomson, Ballantyne
	_					24,95	62,04	53,14	Lewkowitsch
						_			Lecocq, Dandervoort
			-				_	1	_
88,64			_	294,1				1	Gripper
95,90			_	311,0		0,53	_	_	Lewkowitsch
	_			_	_	l —	_		Thomson, Ballantyne
	_				_	26,45	65,6	48,54	Lewkowitsch
73,4									Chapman, Rolfe

### und Olivenöl

ahl	ngs- es ten	ahl ren	Elen	ientaran	alyse	res lar- ht		Flüch Säur			
Hehnerzahl	Verseifungs- zahl des azetylierten Fettes	Azetylzahl der Fettsäuren	Kohlen- stoff %	by Ook Ook Ook Ook Ook Ook Ook Ook Ook Ook		Kalorien	cem n/19 NaOH auf 5 g	mg KOH auf 1 g	Autor		
		7,20	76,5	11,44	12,06		9706	0	0	Lecocq und	
	_	32,00	73,09	10,64	16,27	1448	8780	6,97	7,80	Dandervoort	
		40,00	72,21	10,35	17,44	1461	8803	5,94	6,70	) Danaci voort	
95,71	194,65	7,17						0,07	0,08	Pastrovich	
89,49	238,29	58,53	_	_		_		2,78	3,12	"	
80,19	289,10	108,14	_					6,60	7,41	12	

### Kolzaöl und Olivenöl

	Refraktion	Mittleres	Ele	mentaranal	yse		
Jod- zahl	bei 40°C (Abbé)	Molekular- gewicht	Kohlenstoff %	Wasserstoff °/o	Sauerstoff °/o	Aut	or
98,00	51,0		77,18	12,84	9,89	Lecocq u. D	andervoort
78,00	49,0		70,52	18,97	20,51	77	n
84,00	50,0		70,90	11,10	18,00	22	"
36,00	(unbestimmt) Butter-		67,17	9,93	22,90	"	11
29,70	refrakto-		65,18	10,55	24,27	"	27
81,84	41,8	279,9	_		-	Pastrovich	
53,95	50,7	272,5	-	_		71	
33,29	55,0	246,2	-	-		"	

#### Geblasene Öle

	Spezifi- sches Ge- wicht bei 15,5 ° C (Wasser bei 50 ° C = 1000)	Freie Fett- säuren auf Öl- säure be- rechnet %	Unver- seifbare Bestand- teile	Ver- seifungs- zahl
Rapsöl	0,9141	5,10	0,65	173,0
Rapsöl, teilweise geblasen	0,9275	5,01		183,0
Rapsöl, geblasen	0,9615	7,09	0,76	194,9
Handelsrapsöl, Geblas. Öl	0,9672	4,93	2,80	197,7
Baumwollsamenöl, Handelssorte	0,9740	3,38	1,00	213,2
Walratöl	0,8799	1,97	36,32	130,4
Walratöl, geblasen	0,8989	3,27	34,65	142,3

Aus diesen Tabellen ist ersichtlich, daß durch das Blasen das spezifische Gewicht, die Säurezahl, die Verseifungszahl, die Reichert-Meißl-Zahl, die Verseifungszahl des azetylierten Fettes, die Refraktometeranzeige, sowie der Titer und die Azetylzahl der Fettsäuren erhöht wird, während die Jodzahl und die Hehnerzahl sinken; ein Teil der aus geblasenen Ölen abgeschiedenen Fettsäuren ist in Petroläther unlöslich.

### Geblasene Öle

	Neutrali- sations- zahl mg KOH	Verseifungs- zahl mg KOH	Jod- zahl	Lösliche Säuren mg KOH	Spezifisches Gewicht
Ravisonöl	10,47	198,31	72,66	35,89	0,9685
Ostindisches Rüböl .	13,25	215,57	61,92	56,26	0,9623
Baumwollsamenöl	9,41	224,59	65,74	46,49	0,9785
Maisöl	7,33	208,63	90,7	49,13	0,9806

### Fettsäuren aus den geblasenen

	I	II	III	IV
Fettsäuren aus	Neutrali- sationszahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl	Lösliche Fett- säuren
	mg KOH	mg KOH		mg KOH
Geblasenem Ravisonöl Geblas. ostindischem Rüböl .	175,14 $171,93$	191,7 190,0	73,31 60,80	7,26 10,71
Geblasenem Baumwollsamenöl. Geblasenem Maisöl	194,79 192,8	210,46 209,93	72,43 88,08	12,94 29,45

(Thomson und Ballantyne)

Jod- zahl	Lösliche nicht flüchtige Fett- säuren %	Lösliche flüchtige Fett- säuren °/°	Jodzahl der un- löslichen Fett- säuren	Mittleres Molekular- gewicht der unlöslichen Fettsäuren	Mittleres Molekular- gewicht dien löslichen nicht flüchtigen Fettsäuren	Mittleres Molekular- gewicht der löslichen flüchtigen Fettsäuren
100,5	0,52	0,52				
88,4						
63,2	9,20	0,82	66,5	327	241	42
63,6	11,16	1,90	70,2	317		76
56,4	9,00	1,94	62,7	296	_	104
82,1	_	<u> </u>		_	_	-
67,1					_	

Lewkowitsch hat in einer Reihe von Untersuchungen festzustellen gesucht, ob die oxydierten Säuren einen charakteristischen Bestandteil der "geblasenen Öle" bilden. Zu diesem Zweck untersuchte er mehrere typische geblasene Handelsöle, wie geblasenes Ravisonöl, geblasenes ostindisches Rüböl, geblasenes Baumwollsamenöl und geblasenes Maisöl. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

### (Lewkowitsch)

Unverseif-	Oxydierte	Hehner-	Azetyl	zahl	Verseifungs-	Hehner- zahl nach	
bares %	Säuren %	zahl	Scheinbare mg KOH	Wahre mg KOH	zahl des aze- tylierten Öles mg KOH	dem Aze- tylieren	
1,23	21,22	83,92	88,37	52,93	243,2		
0,93	20,74	82,18	102,87	46,61	253,33	_	
1,37	29,39	82,59	110,73	64,29	273,30	83,85	
2,28	31,93	82,34	113,16	63,37	268,75		

### Ölen (Lewkowitsch)

<u> </u>	ΔI	VII VIII		IX	X	XI
		Azetyl	zahl	Verseifungs-		Hehner-
Hehner- zahl	II—I mg KOH	Scheinbare mg KOH	Wahre mg KOH	zahl der azety- lierten Säuren mg KOH	IX—II	zahl der azetyliert. Säuren
_	16,56	50,0	42,75	227,4	35,7	
	18,07	66,2	55,5	237,8	47,8	
$93,\!76$	15,67	67,35	55,67	254,8	44,4	92,11
$86,\!4$	17,13	88,97	59,52	267,3	57,37	

Oxydierte Säuren

	I	l II	III	IV	
Oxydierte Säuren aus	Neutrali- sationszahl	Verseifungs- zahl	II—I	Jodzahl	
	mg KOH	mg KOH	mg KOH		
Geblasenem Ravisonöl	171,5	208,3	36,5	49,14	
Geblas. ostindischem Rüböl .	173,3	211,3	38,0	39,79	
Geblasenem Baumwollsamenöl.	174,7	220,71	46,01	48,6	
Geblasenem Maisöl	171,94	215,74	43,60	70,87	

Fettsäuren frei von oxydierten

	1	2	3	4	5
Fettsäuren frei von oxydierten Säuren	Neutrali- sations- zahl	Verseifungs- zahl	II—I	Jodzahl	Lösliche Säuren
	mg KOH	mg KOH	mg KOH		mg KOH
Geblasenes Ravisonöl.	176,8	188,6	11,8	61,88	6,97
Geblas. ostindisches Öl	166,6	176,8	10,2	55,93	10,09
" Baumwollsamenöl	188,0	196,15	8,15	56,02	11,0
Geblasenes Maisöl	172,37	177,68	5,31	85,52	$6,\!14$

Die geblasenen Öle stellen dank ihrem hohen spezifischen Gewicht und ihrer hohen Viskosität wertvolle Schmieröle dar und finden als solche im Gemisch mit anderen Ölen, wie Mineralölen und sogar Harzölen, ausgedehnte Verwendung. Außer als Schmiermittel und als Zusatz zu Schmiermitteln werden die geblasenen Öle nach Gans in der Seifenfabrikation und zur Herstellung von Kautschuksurrogaten vielfach benutzt. Jenkins¹) machte die Beobachtung, daß die geblasenen Öle am wenigsten löslich sind in amerikanischen Petroleumkohlenwasserstoffen, löslicher in Schieferölen und leicht löslich in russischen Petroleumkohlenwasserstoffen.

#### Linoleum

Linoleum, ursprünglich Kamptulikon genannt, verdankt seine Entstehung dem Engländer Galloway, der im Jahre 1844 dieses vorzügliche Material zum Belegen von Fußböden aus Kautschuk und Kork hergestellt hat. Da aber die Herstellung dieses Fußbodenbelages durch Verwendung von Kautschuk zu teuer kam, suchte man diesen durch ein billigeres Material zu ersetzen. Ein derartiges Material fand auch bald darauf der Engländer Walton im Leinöl, das sich bekanntlich durch

<sup>1)</sup> Jenkins, Analyst, 1902, 145.

#### (Lewkowitsch)

ν	VI	VII	VII VIII		X	XI
Lösliche		Azetyl	zahl	Verseifungs-		Hehner-
Säuren	Hehner-		Wahre	zahl der azety- lierten Säuren	1 X 1 I	zahl der azetyliert.
mg KOH		mg KOH mg		mg KOH		Säuren
22,56		102,5	80,0	307,5	99,5	
22,35		128,0	105,65	315,9	104,6	
36,12		154,4	118,28	322,69	101,98	83,85
48,00	95,53	173,58	126,68	326,45	111,11	_

#### Säuren (Lewkowitsch)

6	7	8	9	10	11	12
	Lösliche	Azetyl	zahl	Verseifungs-		Hehner-
Hehner- zahl	Säuren mg KOH	Scheinbare mg KOH	Wahre mg KOH	zahl der azety- lierten Säuren mg KOH	X—II	zahl der azetyliert. Säuren
	шекон	mg KOH	mg KUH	ling KOH		Sauren
-	6,75	42,5	35,53	220,3	31,7	
	8,85	47,13	37,54	219,2	42,95	
*********	7,27	33,69	22,69	232,2	33,6	96,17
$85,\!54$	7,54	43,80	36,70	228,76	50,52	

Oxydationsprozesse in zähe, kautschukähnliche Massen verwandelt. Diese Umwandlung des Leinöles bei der Oxydation findet aber nur langsam statt, man war daher bestrebt, den Oxydationsprozeß durch Einleiten von Sauerstoff oder Luft in das erhitzte Öl zu beschleunigen, was auch zuerst Fraggart im Jahre 1851 gelungen war. Dieses Verfahren wurde später von Walton und dann von Parnacott in einer für die Fabrikation sehr zweckmäßigen Weise weiter ausgearbeitet.

Das aus Leinöl durch den Oxydationsprozeß entstehende Produkt nannte Mulder "Linoxyn" und betrachtete es als ein Anhydrid der oxydierten Leinölfettsäuren, wobei das Glyzerin abgespalten und in Form von Oxydationsprodukten verflüchtigt wird. Diese Ansicht ist widerlegt worden. Das Linoxyn stellt Glyzerid und nicht ein Säureanhydrid dar. Bauer und Hazura sind der Ansicht, daß sich im ersten Stadium der Oxydation zuerst wahrscheinlich die Glyzeride der Ölsäure und der gesättigten Fettsäuren in freie Fettsäuren und Glyzerin spalten, wobei letzteres zu Kohlensäure und Wasser oxydiert wird, und dann erst die Glyzeride der Linolensäuren in die Glyzeride der Oxylinolensäuren übergehen. Das auf solche Weise entstehende, in Äther unlösliche Oxydationsprodukt wird von ihnen Oxylinolein genannt.

Um die Veränderung des Leinöles bei verschiedener Dauer der Oxydation festzustellen, untersuchte Leeds zwei oxydierte Öle, die durch Behandeln von in einem Doppelmantelgefäß erhitztem Leinöl mit Sauerstoff hergestellt wurden. Diese zwei Öle sind mit einem vollständig getrockneten Öle verglichen worden, das in einer flachen Schale einem mäßigen Luftstrome bei 45° während fünf Wochen ausgesetzt worden war. Die sich dabei bildende Haut wurde täglich durchstoßen und mit dem Öle verrührt. Das so erhaltene getrocknete Leinöl bildete ein Gemisch von Klumpen gelatinöser, verhältnismäßig fester Konsistenz und einer geringen Menge dickflüssigen Öles.

Mit Sauerstoff oxydiertes Leinöl (Leeds)

Öl	Spezi- fisches Gewicht	Freie Fett- säuren, berechnet auf Ölsäure	Ver- seifungs- zahl	Unverseif- bares	Oxydierte Säuren	Jodzahl
Schwach oxydiertes Öl Stark oxidierts Öl "Festes Leinöl"	1,03 1,05	18—28,4 18,49—28,9 12,67	221 223,5 171,6	0,89 0,97 0,81	42,82 44,19 31,58	53,5

Fettsäuren	Schmelz- punkt	Er- starrungs- punkt ° C	Mittleres Moleku- largewicht	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl
Schwach oxydiertes Öl . Stark oxydiertes Öl "Festes Leinöl"	28	26	241,4	232,4	63,2
	27	25	242,5	231,3	60,6
	26	22	268,8	208,7	100,3

Lewkowitsch unterwarf Leinöl der Einwirkung eines Luftstromes bei 120° verschieden lange Zeit und untersuchte die dadurch entstandenen Produkte. In folgender Tabelle sind die Resultate zusammengestellt.

Geblasenes Leinöl (Lewkowitsch)

	0x	ydierte	Leinöl		Aze	tyliert	es Lei	nöl				
	Spezifisches Gewicht bei 15°C	Verseifungs- zahl	Flüchtige Fettsäuren in mg KOH	Oxydierte Fettsäuren	Verseifungs- zahl	Hehnerzahl	Scheinbare Azetylzahl	Wahre Azetylzahl				
Leinöl			0,8		205,6	96,2	12,5	11,7				
Leinöl 2 Stunden bei 120° geblasen Leinöl 45 Stunden bei	0,9334	189,8	1,68	1,2	200,9	94,4	18,9	17,22				
120° geblasen Leinöl 6 Stunden bei	0,9403	191,3	3,0	1,7	203,9	94,6	22,5	19,5				
120° geblasen Leinöl 10 Stunden bei	0,9446	192,4	8,3	5,03	208,2	93,2	25,5	17,2				
120° geblasen	0,9460	192,7	0,9	7,1	211,8	92,1	32,6	31,7				

Williams stellte durch Elementaranalyse fest, wieviel Sauerstoff Leinöl bei der Oxydation zu absorbieren vermag, und gibt seine Resultate in folgender Zusammenstellung.

									Kohlenstoff  0/0	Wasserstoff	Sauerstoff
Rohes	Leinöl		•					•	75,03	10,78	14,19
- 27	"	• •	•	•	•	•	•	•	75,40	10,64	13,96
Festes	Leinöl	Ι.							74,32	10,04	15,64
"	77	$\Pi$							69,74	9,57	20,69
77	"	$\Pi$ I							69,52	9,49	20,99
"	13	IV							64,74	9,01	26,25
27	"	V .							65,40	9,00	25,60
77	17	VI							68,64	9,24	22,12
77	27	VII							64,38	9,01	26,61

Wie Reid¹) gezeigt hat, stellt das Linoxyn nicht das Endprodukt der Oxydation des Leinöls dar, sondern eine von ihm durch weitere Oxydation des Linoxyns erhaltene visköse in Wasser in bedeutender Menge lösliche und als dieses schwerere Flüssigkeit, die er "superoxydiertes Leinöl" nannte. Reid schreibt den Verfall der Wirkung der Atmosphäre ausgesetzter Farbhäute, Ölfirnisse, sowie Linoleum der Bildung des superoxydierten Linoxyns zu, das vom Regen weggewaschen wird.

Das von Walton vorgeschlagene Verfahren zur Darstellung von Linoxyn war mit einem verhältnismäßig großen Zeitaufwand verbunden und erst Parnacott ist es gelungen, ein beschleunigtes Verfahren auszuarbeiten, nach dem das Leinöl zur Umwandlung in Linoxyn nicht mehr als 15—18 Stunden braucht.

Die Herstellung des Linoleums geschieht in der Weise, daß man festes Leinöl (Linoxyn) mit verschiedenen Lackharzen, Korkmehl und Beschwerungsmitteln vermengt und die so erhaltene, Linoleumzement genannte Masse mittels Walzen auf Gewebe aufpreßt und der Wirkung der Temperatur von 20°C überläßt.

Nach Walton werden 100 Teile oxydiertes Leinöl, 24 Teile eingedicktes Leinöl oder Terpentin, 32 Teile Kolophonium und 10 Teile Kauri in einer mit Dampf geheizten Pfanne gemischt. 100 Teile der so erhaltenen Mischung werden mit 60 Teilen Korkmehl und 30 Teilen Holzfaser in einer Mischmaschine innig gemengt.

Nach dem Taylorschen Verfahren werden gleiche Teile Baumwollsamenölpech und nach Parnacott oxydiertes Leinöl mit etwas Trockenmittel, sowie Kolophonium und Kauri in einem doppelwandigen, mit

<sup>1)</sup> Reid, Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, 1020.

Rührwerk versehenen und mit Dampf erhitzten Zylinder gut durchgemischt. Die durchgemischte Masse gelangt mittels einer Vorrichtung in einen mit Dampf erhitzten, doppelwandigen Zylinder, der im Inneren mit einem Messersystem versehen ist, das zur Zerkleinerung und Mischung der im Zylinder befindlichen Masse dient, wo sie mit der gleichen Menge Korkmehl innig vermengt wird. Das so erhaltene Linoleumzement wird mittels Stachelwalzen in ein grobkörniges Pulver verwandelt, das dann in hohlgegossene, mit Dampf erhitzte Pressen gebracht und auf Grundgewebe aufgepreßt. In diesem Zustande ist die normale Festigkeit und Elastizität des Linoleums noch nicht erreicht. Das Linoleum wird dann in höheren, mit Luft oder Dampf erwärmten Trockenhäusern über Stäben so angeordnet, daß die senkrechten Flächen der Luftströmung ausgesetzt sind und der Trockenprozeß zu Ende geführt wird.

Bei der Bewertung des Linoleums kommen hauptsächlich praktische Proben in Betracht. Da der wichtigste Bestandteil des Linoleums das Linoxyn ist, so wird die Menge des letzteren einen Fingerzeig auf die Qualität der Linoleumprobe geben. Bei der technischen Untersuchung bedient man sich der sogenannten "Benzolmethode", nach der die Löslichkeit des Linoxyns im Benzol beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 150° bestimmt wird.

Man verfährt in der Weise, daß man 2 g der fein geschabten Linoleumprobe mit 25 ccm Benzol im zugeschmolzenen Rohre eine Stunde lang auf 150° erhitzt, den erkalteten Inhalt mit Benzol in ein Becherglas überspült, den Rückstand auf ein getrocknetes und gewogenes Filter bringt, mit Benzol auswäscht und bei 110°C bis zur Gewichtskonstanz trocknet und wägt. Nun wird der aus Kork und Mineralstoffen bestehende Rückstand verascht und gewogen; die Differenz ergibt die Menge Kork. Im Filtrate wird das Benzol auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand getrocknet und gewogen. Von der so erhaltenen Zahl werden 4%, die Löslichkeit des Korkes im Benzol, abgezogen.

Die chemische Untersuchung erstreckt sich auf die Bestimmung der Festigkeit, des Aschengehaltes und des Ätherextraktes. Ein verhältnismäßig hoher Extraktgehalt deutet auf eine ungenügende Einwirkung des Sauerstoffs auf das Leinöl.

In den Königlichen Technischen Versuchsanstalten wird bei der Untersuchung des Linoleums folgende Methode angewandt: Bestimmung des spezifischen Gewichtes, Bestimmung des absoluten Gewichtes pro Quadratzentimeter, Bestimmung der Dicke und Dauerhaftigkeit, Biegeversuche über Dorne von 10 bis 45 mm Durchmesser, Bestimmung der Zugfestigkeit, Dehnbarkeit, Durchlässigkeit gegen Wasser und Verhalten gegen verdünnte Säuren, Alkalien und Petroleum.

### 6. Kautschuksurrogate, Faktis

Die im Handel unter dem Namen "Faktis" bekannten Kautschuksurrogate werden durch Einwirkung von Schwefel in der Hitze oder Chlorschwefel auf fette Öle in der Kälte gewonnen. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt bei der Einwirkung von Schwefel keine Veränderung ein; bei erhöhter Temperatur tritt eine Reaktion ein, die mit der Sauerstoffabsorption bei gewöhnlicher Temperatur verglichen werden kann. Die bei dieser Reaktion entstehenden Produkte sind feste Körper, die sich durch eine gewisse Elastizität auszeichnen und daher als Kautschuksurrogate verwendet werden.

Zur Herstellung von Faktis werden hauptsächlich Leinöl, Walnußöl, Leindotteröl, Baumwollsamenöl, Rüböl, Arachisöl, Maisöl, Rizinusöl und andere, sowie "lösliches Rizinusöl" resp. oxydiertes Baumwollsamenöl verwendet.

Je nach der Darstellungsmethode, "heiße Behandlung", oder "kalte Behandlung" unterscheidet man im Handel braune und weiße Faktis. Die braunen Faktis sind Produkte, die beim Eintragen von geschmolzenem Schwefel in die auf 250°C erhitzten Öle entstehen, während die weißen Faktis sich bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf fette Öle in der Kälte bilden. Die weißen Faktis enthalten eine beträchtliche Menge von Chlor, das in den braunen Faktis fehlt, so daß sie voneinander durch chemische Mittel leicht unterschieden werden können.

Die weißen Faktis stellen schwach gelbliche, elastische, krümelige oder schwammige feste Massen von neutraler Reaktion und einem ölartigen Geruch dar; sie sind vollständig verseifbar. Die braunen Faktis sind dunkelbraune, dem Kautschuk ähnliche Massen, die sich leichter als dieser zerreißen lassen und vollständig verseifbar sind.

Die Darstellung der weißen Faktis wird in der Weise ausgeführt, daß man ein zu diesem Zwecke besonders geeignetes Öl wie Rüböl, Rizinusöl, Arachisöl in einem hölzernen oder emaillierten eisernen Gefäß in Schwefelkohlenstoff löst, Chlorschwefel unter Umrühren zufließen läßt und weiter umrührt, bis das Öl fest geworden ist. Die braunen Faktis werden durch Erhitzen von Baumwollsamenöl, Rüböl oder Maisöl mit Schwefel auf 160—250° C gewonnen.

Die Angabe von Bruce Warrens, daß nur trocknende Öle feste Surrogate liefern, wurde von Henriques<sup>1</sup>) widerlegt. Er stellte zugleich fest, daß kein Zusammenhang zwischen der Trockenfähigkeit der Öle und der zur Erzeugung eines festen Surrogates erforderliche Menge von Chlorschwefel besteht. So erfordern zur Bildung von Faktis

Rizinusöl				20 %	Chlorschwefel
Baumwollsamenöl				45 "	77
Leinöl				50 "	77

<sup>1)</sup> Henriques, Chem. Ztg. 1894, 635.

Leinöl, en	rhitz	t auf	250	)3	000	C	$10^{0}/_{0}$	Chlorschwefel
Mohnöl							35 "	**
Rüböl .							25 "	77
Olivenöl							35 "	

Nach den Angaben von Ulzer und Horn<sup>1</sup>) sind die weißen Faktis Triglyzeride, bei denen sich der Chlorschwefel an die doppelten Bindungen angelagert hat. Beim Verseifen wird das Chlor als Chlorwasserstoff abgespalten.

Ulzer und Horn untersuchten zwei Handelsproben von weißen

Faktis und fanden folgende Werte.

							Weiße ]	lakti	is	Weiße Faktis
						eng	glischer	Herl	xunft	deutscher Herkunft
Asche .							$^{2,6}$	8 º/o	)	$0.07^{-0}/_{0}$
Chlor .										7,50 "
Schwefel							7,4	) "		9,16 ,
Schwefel							7,30	ŝ,		
Glyzerin										
Zsigmo										7,57 "
Verseifur	ıgsz	ahl	•	•			259,50	) "		

Die mit der Chlorschwefelreaktion einhergehenden chemischen Veränderungen sind bis jetzt noch nicht aufgeklärt. Henriques<sup>2</sup>) fand, daß die oxydierten Öle viel weniger Chlorschwefel zur Bildung von Faktis erfordern, als die ursprünglichen, und gelangte zu der Annahme, daß die weißen Faktis Additionsprodukte sind, daß sich der Chlorschwefel an die doppelte Bindung der ungesättigten Fettsäuren anlagert:

$$\begin{array}{c} x - CH - CHCl - y \\ \mid \\ S_2 \\ \downarrow \\ x - CH - CHCl - y \end{array}$$

Beim Verseifen wird das Chlor nicht durch Hydroxylgruppen ersetzt, sondern spaltet sich mit einem an ein benachbartes Kohlenstoffatom gebundenes Wasserstoffatom in Form von Chlorwasserstoff ab, während der Schwefel in chemischer Bindung im Öle bleibt, und man erhält wiederum ungesättigte Schwefelverbindungen, was sich an der hohen Jodzahl dieser Verbindungen zu erkennen gibt:

Die Annahme von Henriques über den Bindungsvorgang von Chlor und Schwefel in den weißen Faktis fand eine Stütze in den

Ulzer und Horn, Mitteil. Techn. Gew.-Mus. Wien 4, 48 (1890).
 Henriques, Zeitschr. f. angew. Chem. 8, 691 (1815).

Henriques 1) untersuchte eine Reihe von Faktis und fand die in folgender Tabelle wiedergegebene Zusammenstellung.

delsmuster  delsmu		Sohwafel	Chlor	Wossor	Δ αν μα	Fett-	Jod-	Ахе-		Fettsäuren	1
6,4         6,0         %         %         %         %         %         xahl           6,4         6,0         %         9%         9%         xahl         xahl           6,4         5,0         0,85         0,8         90,45         30,9         —           6,17         5,86         1,0         5,51         73,58         31,0         —           15,48         0,7         —         —         42,0         —         17,0           17,71         0,36         —         —         42,0         —         17,0           9,34         8,84         3,02         —         79,6         56,3         21,0           4,78         4,85         0,85         —         86,89         32,5         31,0           6,59         5,95         —         —         86,89         32,5         31,0           6,59         5,96         —         —         86,89         32,5         31,0           6,59         5,96         —         —         74,90         33,6         —           7,68         7,44         —         74,90         33,6         —           6,23         5,36		DOM WOLGE	TOTTO	T GOOD I	Proprie	säuren	zabl	tyl-	Schwefel	Chlor	Jod
6,4 5,0 0,85 0,8 90,45 30,9 — 6,17 5,86 1,0 5,51 73,58 31,0 — 32,6 — 15,48 0,7 — 42,0 — 42,0 — 17,71 0,36 — 79,6 5,51 79,6 56,3 21,0 4,78 4,85 0,85 — 81,67 52,6 19,6 6,59 5,95 — 74,90 33,6 — 74,82 6,70 — 74,90 33,6 — 74,82 6,70 — 86,35 35,9 — 74,90 32,6 — 10,60 8,95 — 21,9 105,6		%	%	%	%	%	%	zahl	%	%	%
6,4       5,0       0,85       0,8       90,45       30,9       —         6,17       5,86       1,0       5,51       73,58       31,0       —         8,25       8,88       —       —       32,6       —       15,6       —       42,0       —       —       13,6       —       11,0       —       42,0       —       —       11,0       —       42,0       —       —       11,0       —       11,0       —       42,0       —       —       11,0       —       42,0       —       —       11,0       —       42,0       —       —       11,0       —       42,0       —       —       11,0       —       42,0       —       —       11,0       —       11,0       —       42,0       —       —       11,0       —       11,0       —       42,0       —       —       11,0       —       11,0       —       11,0       11,0       —       11,0       9       9       11,0       9       9       9       9       11,0       9       9       9       9       9       9       9       9       9       9       9       9       9       9       9 <td>Handolsmuster</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td>	Handolsmuster										
6,17     5,86     1,0     5,51     73,58     31,0     —       8,25     8,88     —     —     32,6     —       15,48     0,7     —     —     42,0     —       17,71     0,36     —     42,0     —       9,34     8,84     3,02     —     79,6     56,3     21,0       4,78     4,85     0,85     —     81,67     52,6     19,6       8,28     7,62     —     87,95     26,9     —       7,68     7,44     —     74,90     33,6     —       6,23     5,36     —     74,90     33,6     —       4,82     6,70     —     85,35     35,3     —       10,60     8,95     —     85,35     35,3     —       10,60     8,95     —     21,3     105,6		6,4	5,0	0,85	8,0	90,45	30,9		6,12	0,83	91,3
8,25       8,88       —       —       32,6       —         15,48       0,7       —       —       42,0       —         17,71       0,36       —       —       42,0       —         9,34       8,84       3,02       —       79,6       56,3       21,0         4,78       4,85       0,85       —       81,67       52,6       19,6         8,28       7,62       —       86,89       32,5       31,0         6,59       5,96       —       87,95       26,9       —         7,68       7,44       —       74,90       33,6       —         6,23       5,36       —       74,90       33,6       —         4,82       6,70       —       85,35       35,3       —         10,60       8,95       —       21,9       105,6		6,17	5,86	1,0	5,51	73,58	31,0		6,45	0,43	91,2
15,48     0,7     —     —     42,0     —       17,71     0,36     —     —     42,0     —       9,34     8,84     3,02     —     79,6     56,3     21,0       4,78     4,85     0,85     —     81,67     52,6     19,6       6,59     5,95     —     86,89     32,5     31,0       6,59     5,95     —     87,95     26,9     —       7,68     7,44     —     74,90     33,6     —       6,23     5,36     —     30,3     51,3       4,82     6,70     —     85,35     35,2     —       10,60     8,95     —     —     21,9     105,6		8,25	8,88		1		32,6		8,15	I	102,3
17,71     0,36     —     —     —     42,0     —       9,34     8,84     3,02     —     79,6     56,3     21,0       4,78     4,85     0,85     —     81,67     52,6     19,6       8,28     7,62     —     86,89     32,5     31,0       6,59     5,95     —     87,95     26,9     —       7,68     7,44     —     74,90     33,6     —       6,23     5,36     —     —     30,3     51,3       4,82     6,70     —     85,35     35,2     —       10,60     8,95     —     —     21,9     105,6	Braune Faktis A	15,48	0,7	ı			45,0	I	14,14		129,0
9,34       8,84       3,02       —       79,6       56,3       21,0         4,78       4,85       0,85       —       81,67       52,6       19,6         8,28       7,62       —       86,89       32,5       31,0         6,59       5,95       —       87,95       26,9       —         7,68       7,44       —       74,90       33,6       —         6,23       5,36       —       30,3       51,3         4,82       6,70       —       85,35       35,2       —         10,60       8,95       —       21,9       105,6	" B · · · · · · ·	17,71	0,36	l			45,0		15,20	1	125,6
4,78       4,85       0,85       —       81,67       52,6       19,6         8,28       7,62       —       86,89       32,5       31,0         6,59       5,95       —       87,95       26,9       —         7,68       7,44       —       74,90       33,6       —         6,23       5,36       —       —       30,3       51,3         4,82       6,70       —       85,35       35,2       —         10,60       8,95       —       —       21,9       105,6	Leinölfaktis aus frischem Leinöl	9,34	8,84	3,02		9,62	56,3	21,0	9,88	Spur	160,3
8,28     7,62     —     86,89     32,5     31,0       6,59     5,95     —     87,95     26,9     —       7,68     7,44     —     74,90     33,6     —       6,23     5,36     —     —     30,3     51,3       4,82     6,70     —     85,35     35,2     —       10,60     8,95     —     —     21,9     105,6	" aus oxydiertem Leinöl	4,78	4,85	0,85		81,67	52,6	19,6	4,06	09'0	$\{141,2 \\ 121,0$
6,59     5,96     —     87,95     26,9     —       7,68     7,44     —     74,90     33,6     —       6,23     5,36     —     30,3     51,3       4,82     6,70     —     85,35     35,2     —       10,60     8,95     —     —     21,9     105,6       6,93     —     —     21,9     105,6	Rübölfaktis aus frischem Rüböl	8,28	7,62	- 1		86,89	32,5	31,0		$\operatorname{Spur}$	101,5
7,68     7,44     —     —     74,90     33,6     —       6,23     5,36     —     —     30,3     51,3       4,82     6,70     —     85,35     35,2     —       10,60     8,95     —     —     21,9     105,6       6,93     5,36     —     —     21,9     105,6	" aus oxydiertem Rüböl	6,59	5,95			87,95	56,9		6,54	$\operatorname{Spur}$	102,8
6,23     5,36     —     —     30,3     51,3       4,82     6,70     —     85,35     35,2     —       10,60     8,95     —     —     21,9     105,6	Mohnölfaktis aus oxydiertem Möhnöl	7,68	7,44	1	1	74,90	33,6		8,32	1	133,8
4,82     6,70     —     85,35     35,2     —       10,60     8,95     —     —     21,9     105,6	Kottonölfaktis ans oxydiertem Öl	6,23	5,36			-	30,3	51,3	6,44	$\operatorname{Spur}$	91,5
Britished Revolution Section 10,60 8,95 - 21,9 105,6	Rizinusölfaktis mit der Minimalmenge von S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4,82	6,70			85,35	35,2	1	5,32	Spur	$\left\{ 136,2 \\ 147,4 \\ 152,1 \right\}$
Digings 1	" mit der Maximalmenge von S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10,60	8,95	1			21,9	105,6		0,26	105,6
$  c_1 c_2   c_3 c_4   c_4 c_5 c_6   c_5 c_6 $	Faktis aus löslichem Rizinusöl	6,23	5,36		-		30,3	51,3	6,44	wenig	91,5

1) Henriques, Chem. Ztg. 1894, 635.

Beobachtungen Webers¹) bei der Vulkanisation von Kautschuk mit Chlorschwefel. Er fand, daß die Anlagerung von Chlor und Schwefel an die ungesättigten Kohlenwasserstoffe im volkanisierten Kautschuk ebenfalls im molekularen Verhältnis stattfindet wie bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Äthylenreihe.

$$\begin{matrix} \mathsf{CH} - \mathsf{S} - \mathsf{S} - \mathsf{CH} \\ \mathsf{CH} - \mathsf{Cl} - \mathsf{Cl} - \mathsf{CH} \end{matrix}$$

Der chemische Vorgang, der sich bei der Einwirkung von Schwefel auf Öle vollzieht, soll nach der Ansicht von Henriques und von Altschul<sup>2</sup>) in einer Addition und nicht in einer Substitution bestehen, da ungesättigte Fettsubstanzen beim Erhitzen mit Schwefel auf mäßig hohe Temperaturen keinen oder nur sehr geringe Mengen von Schwefelwasserstoff entwickeln. So nimmt Ölsäure bei 130-150°C mit Leichtigkeit 10 % Schwefel auf, der beim Abkühlen sich nicht ausscheidet, während geschmolzener Schwefel auf gesättigte Fettsäuren z. B. Stearinsäure bei 130°C nicht einwirkt; erst bei beginnender Schwefelwasserstoffentwicklung, bei 200° C entstehen jedoch nur Substitutionsprodukte, die den Sulfoölsäuren ähnlich zusammengesetzt sind. Die Ansicht von Altschul geht dahin, daß sich alle Öle beim Erhitzen mit Schwefel gleich verhalten, indem sie Additionsprodukte bilden, die beim Verseifen Salze von sulfurierten Fettsäuren liefern; die Säuren im freien Zustande werden durch Zersetzen der Seifen mit Mineralsäuren erhalten. Reaktion verläuft also nach Henriques nicht so einfach; es bilden sich gleichzeitig sowohl Additions- als auch Substitutionsprodukte; und zwar wiegen bei niedriger Temperatur die Additionsprodukte vor, während bei höherer Temperatur größere Mengen von Substitutionsprodukten entstehen.

Die Verseifung der braunen Faktis vollzieht sich in ähnlicher Weise wie bei den weißen Faktis, da Schwefelwasserstoff austritt und ungesättigte Verbindungen gebildet werden:

$$x - CH - CH - y$$
  $x - C = CH - y$   
 $S S und S + H_2S$   
 $x - CH - CH - y$   $x - C = CH - y$ 

In der Aufnahme von Sauerstoff und Schwefel durch Fette und Öle mit ungesättigten Fettsäuren hat sich eine Analogie erwiesen, da es festgestellt wurde, daß, ähnlich den oxydierten Ölen, die zur Bildung von Faktis weniger Chlorschwefel aufnehmen, auch die geschwefelten Öle zur Bildung von Faktis weniger Schwefel erfordern, als nicht

Weber, Zeitschr. f. angew. Chem. 6, 112 (1893).
 J. Altschul, Zeitschr. f. angew. Chem. 8, 535 (1895).

geschwefelte Öle. So erfordert z.B. reines Leinöl 25—30% Chlorschwefel, während von geschwefeltem Leinöl nur 10—12% zur Bildung eines ebenfalls festen, leicht zerreiblichen Faktis genügen.

Um Verluste an Schwefel zu vermeiden, muß die Verseifung der

Kautschuksurrogate in der Kälte ausgeführt werden.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes werden die Faktis mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Silbernitrat behandelt und dann mit einem Gemisch von Kalihydrat und Kaliumnitrat geschmolzen. In den unlöslichen Silberverbindungen befindet sich sämtliches Chlor.

Henriques empfiehlt in Gemengen von Kautschuk und Faktis folgende Einzelbestimmungen auszuführen.

- a) Gesamtschwefelgehalt,
- b) Gesamtasche,
- c) Bestimmung des Gewichtes des beim Extrahieren mit alkoholischer Kalilauge nicht verseiften Anteiles,
- e) Asche desselben,
- f) Schwefelgehalt der in die alkalische Lösung gegangenen Fettsäuren.

Der mit alkoholischer Kalilauge nicht verseifbare Anteil wird in der Weise ermittelt, daß man 1,5—2 g Substanz 2—3 Stunden zweimal mit alkoholischer Kalilauge kocht und für den mit in Lösung gegangenen Kautschuk 2,5 % von den Fettsäuren in Abzug bringt.

### 7. Türkischrotöl

Das bei der Präparierung der Baumwollfaser für das Färben oder Drucken mit Türkischrot benutzte Türkischrotöl stellt ein dickes, gelb bis gelbbraun gefärbtes Öl dar, das man gewinnt, wenn man konzentrierte Schwefelsäure langsam in Rizinusöl unter fortwährendem Umrühren und Kühlen einlaufen läßt und Sorge dafür trägt, daß die Erwärmung des Gemisches nicht 35°C überschreitet und eine mit ihr verbundene Entwicklung größerer Mengen schwefliger Säure nicht stattfindet. Hierauf fügt man Wasser hinzu, läßt absetzen, zieht die untere Schicht ab und wäscht das Öl mit einer Lösung von Natriumsulfat oder Kochsalz so lange aus, bis das Waschwasser nur noch schwach sauer reagiert. Nun versetzt man das Gemisch mit Ammoniak, bis eine mit einer geringen Menge Wasser versetzte Probe eine klare Lösung gibt. Nach anderen Verfahren wird statt Ammoniak Sodalösung oder Natronlauge gebraucht.

Die Herstellung von Türkischrotöl geschieht auch in der Weise, daß man 50 kg Rizinusöl tropfenweise unter beständigem Umrühren innerhalb 6 Stunden mit 10 kg konzentrierter Schwefelsäure versetzt, einen Tag stehen läßt, die Mischung dann in ein zur Hälfte mit Wasser von 40°C gefülltes Holzgefäß bringt, gut durchmischt und wiederum 24 Stunden stehen läßt. Hierauf läßt man das Wasser ab, fügt noch-

mals Wasser von  $40^{\circ}$  C hinzu, läßt 24 Stunden stehen und, nachdem man das Wasser abgelassen hat, fügt man  $5^{1}/4$  kg 25 prozentige Ammoniaklösung und 25 Liter kaltes Wasser hinzu.

50 prozentiges Natrontürkischrotöl stellt man dar, indem man 5 kg Rizinusöl mit 1,25 kg konzentrierter Schwefelsäure unter Kühlung und Umrühren tropfenweise versetzt, 24 Stunden stehen läßt und dann 8 Liter Wasser hinzufügt. Nach 24 Stunden zieht man das Wasser ab, versetzt das so erhaltene Öl mit 2 Liter Natronlauge von 27° Bé und füllt das Gemisch mit Wasser bis zu 10 kg Gewicht.

Das saure, noch nicht mit Ammoniak neutralisierte Türkischrotöl kann in zwei Teile, einen in Wasser löslichen und einen in Wasser unlöslichen zerlegt werden, indem man das Öl in Äther löst, die Lösung durch Schütteln mit Kochsalzlösung von der Schwefelsäure befreit und wiederholt mit Wasser ausschüttelt. Hierauf werden die wässerigen Auszüge mit Kochsalz behandelt, wobei sich der wasserlösliche Anteil als eine ölige Schicht ausscheidet. Beim Verdunsten läßt die ätherische Schicht den in Wasser unlöslichen Anteil zurück.

Benedikt und Ulzer<sup>1</sup>) haben festgestellt, daß der wasserlösliche Anteil eines aus Rizinusöl dargestellten Türkischrotöles aus Rizinolschwefelsäure besteht, die sich im Sinne folgender Gleichung bildet:

$$C_{18}H_{33}O_2 \cdot OH + H_2SO_4 = C_{18}H_{33}O_2 \cdot OSO_3H + H_2O.$$

Die Rizinolschwefelsäure mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis und schäumt in wässerigen Lösungen wie Seifenlösungen. Aus diesen Lösungen wird sie durch Kochsalz, verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure als ein schweres Öl auf dem Boden des Gefäßes ausgeschieden. Beim Schütteln mit Äther bilden sich drei Schichten, wobei sich die in Äther schwer lösliche Säure als Mittelschicht absondert. Setzt man zu der wässerigen Lösung der Säure Kalzium-, Barium-, Blei-, Kupfer- usw. Salze hinzu, so scheiden sich dicke oder zähe Niederschläge aus. Beim Kochen der wässerigen Lösung bleibt die Rizinolschwefelsäure unverändert, spaltet sich aber leicht in Rizinolsäure und Schwefelsäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure.

Der unlösliche Teil des Türkischrotöles besteht hauptsächlich aus freier Rizinolsäure, deren Anhydriden und geringen Mengen neutralen Öles.

Nach der Angabe von Scheurer-Kestner besteht das Türkischrotöl aus Rizinolschwefelsäure und den aus der freien Rizinolsäure durch Polymerisation gebildeten Mono- und Dirizinolsäure, während nach Juillard<sup>2</sup>) die Polymerisation weiter fortschreitet unter Bildung von Di-, Tri-, Tetra- und Pentarizinolsäuren. Das Türkischrotöl stellt ein Gemisch von Polyrizinolsäuren, Alkalisalzen von Mono- und Polyrizinolschwefelsäuren, von Anhydriden dieser Säuren und deren Zersetzungsprodukten dar.

2) Juillard, Bull. Soc. Chim. 1894, 280.

<sup>1)</sup> Benedikt und Ulzer, Zeitschr. f. d. chem. Ind. 1887, 298.

Bogajewskys<sup>1</sup>) Ansicht geht dahin, daß der Vorgang bei der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf Rizinusöl sich in drei Phasen vollzieht.

1. Es bildet sich freie Rizinolsäure nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{c} C_{8}H_{5}[C_{17}H_{32}(OH) \cdot CO_{2}]_{3} + SO_{2} & \stackrel{OH}{=} \\ \\ = C_{17}H_{32}(OH)CO_{2}H + C_{3}H_{5} & \stackrel{[C_{17}H_{32}(OH)CO_{2}]_{2}}{O \cdot SO_{2} \cdot OH} \end{array}$$

Die Produkte der Einwirkung sind durch <sup>1</sup>/<sub>2</sub> normale alkoholische Kalilauge vollständig verseifbar.

2. Die in der zweiten gebildeten Produkte sind nicht mehr vollständig durch ½ normale alkoholische Kalilauge verseifbar; die Säurezahl des Produktes nimmt ab, weil Sulfogruppen den Platz der Wasserstoffatome in den Hydroxylgruppen eingenommen haben:

$$\begin{split} [C_{17}\,H_{32}\,(\mathrm{OH})\,CO_2]_2 \cdot C_3\,H_5\,(\mathrm{O} \cdot \mathrm{SO}_2 \cdot \mathrm{OH}) + H_2\,\mathrm{SO}_4 = \\ &= [C_{17}\,H_{32}\,(\mathrm{O} \cdot \mathrm{SO}_2\mathrm{OH})\,\mathrm{CO}_2]_2 \cdot C_3\,H_5 \cdot \mathrm{OH} + H_2\mathrm{O}. \end{split}$$

In der wässerigen Lösung tritt beim Stehen eine partielle Dissoziation, in alkoholischer Lösung eine Esterbildung ein, und zwar nimmt einerseits die Dissoziation und anderseits die Esterifikation mit der Menge der Schwefelsäure und der Temperaturerhöhung zu.

3. In der dritten Phase nimmt die Säurezahl ab und die Verseifungszahl zu, wobei die von Juillard beobachteten Polyrizinolverbindungen entstehen.

Behandelt man das in der zweiten Phase erhaltene Produkt mit 30—50 Teilen Wasser, so wächst die Säurezahl bis zu einem Maximum, um dann wieder abzufallen. Beim Kochen wird das Triglyzerid fast vollständig unter Bildung von Rizinolsäure und Schwefelsäure hydrolysiert.

Bei der Darstellung des Handelstürkischrotöles wird die Einwirkung der Säure auf das Öl unterbrochen, bevor die zweite Phase zu Ende ist. Das Handelsprodukt enthält die folgenden Substanzen:

- a) In Wasser lösliche Anteile: Ammoniak- (oder Natron-) Salze der Säuren ( $HSO_3 \cdot OC_{17}H_{32} \cdot CO_2$ ) ( $HO \cdot C_{17}H_{32} \cdot CO_2$ )  $\cdot$   $C_3H_5OH$  und  $HO \cdot C_{17}H_{32}CO_2H$ .
- b) In Äther lösliche Anteile: Unverändertes Rizinusöl und Salze der Rizinusölfettsäuren.

Es sind vielfach Versuche gemacht worden, die Türkischrotöle aus anderen fetten Ölen, wie Olivenöl, Arachisöl, Baumwollsamenöl usw. oder Ölsäure darzustellen, aber ohne Erfolg, weil die genannten Öle, sowie die Ölsäure bei der Behandlung mit Schwefelsäure gesättigte Oxysäuren und deren Schwefelsäureester liefern, während Rizinustürkischrotöl aus ungesättigten Fettsäuren besteht:

$$C_{18}H_{34}O_2 + H_2SO_4 = C_{18}H_{35}(OSO_3H)O_2.$$
  
Ölsäure Oxystearinschwefelsäure

<sup>1)</sup> Bogajewsky, Chem. Centralbl. 1897, II, 335.

Durch die Einwirkung der überschüssigen Schwefelsäure zerfällt die Oxystearinschwefelsäure zum größten Teil in Oxystearinsäure:

 $C_{18}H_{35}(OSO_3H)O_2 + H_2O = C_{18}H_{35}(OH)O_2 + H_2SO_4.$ 

Schmitz und Toenges haben jedoch ein Verfahren zur Darstellung von Türkischrotöl aus Fettsäuren und Neutralfetten ausgearbeitet, indem sie dieses Gemisch mit konzentrierter Schwefelsäure behandelten, wodurch sich Fettschwefelsäuren, Fettschwefelsäureglyzerinester und Oxyfettschwefelsäuren bilden, und diese Produkte dann durch Erhitzen in offenen Gefäßen auf 105—120°C in Türkischrotöl überführten. Dieses Türkischrotöl soll nach Werner in manchen Fällen dem Rizinustürkischrotöl vorgezogen werden.

Geitel fand in einem aus Ölsäure dargestellten Türkischrotöle Stearolakton und das Anhydrid der gewöhnlichen Oxystearinsäure.

Die Türkischrotöle des Handels sind mehr oder weniger dickflüssige, durchsichtige, in dünnen Schichten gelbe, in dickeren braun gefärbte Flüssigkeiten.

Die Untersuchung des Türkischrotöles zerfällt in eine Vorprüfung und die chemische Untersuchung.

### Vorprüfung

Das zu untersuchende Türkischrotöl soll mit 10 Teilen Wasser eine vollständige Emulsion geben. Die Probe stellt man in der Weise an, daß man in einem graduierten Zylinder 1 Teil des Öles zuerst mit wenig und dann allmählich mit 10 Volumen warmem Wasser durchmischt. Die so erhaltene Mischung wird mit einer Standardemulsion, d. h. mit in ähnlicher Weise aus einem genau bekannten Öle hergestellten Emulsion verglichen. Es dürfen sich nach kurzem Stehen keine Öltropfen ausscheiden. Eine Verfälschung läßt sich daran erkennen, daß die Probe, mit wenig warmem Wasser vermischt, keine klare Flüssigkeit gibt, und daß die Farbe der Probe dunkler ist als die eines reinen Öles. Die Reaktion der Emulsion muß gegen Lackmus schwach sauer reagieren.

Zum Probefärben werden zwei gleich große Stücke Baumwolle mit dem zu prüfenden Öle und einem genau bekannten Öle behandelt, indem sie in eine Mischung aus 1 Teile Öl und 15—20 Teilen Wasser (oft unter Zusatz von Ammoniak, bis die Flüssigkeit klar wird) eintaucht und dann trocknet. Hierauf wird die Baumwolle mit Tonerde gebeizt und mit Alizarin gefärbt oder mit Dampfrosa bedruckt und die Farben dann durch Waschen mit Seife aviviert und in bekannter Weise hergestellt.

### Chemische Untersuchung

Die Bewertung eines Türkischrotöles gründet sich auf die in ihm enthaltene Gesamtfettmenge, worunter man den wasserunlöslichen Teil versteht, den man auf Zusatz einer Säure erhält, und der aus Fettsäuren, Oxyfettsäuren und Neutralfett besteht, sowie die Oxyfettsäuren, die durch Zersetzung der löslichen Fettschwefelsäuren der Fettsäuren entstehen.

Bei genaueren Untersuchungen wird noch außerdem der Gehalt an Neutralfett, an Fettschwefelsäuren, Ammoniak resp. Natron und Schwefelsäure berücksichtigt.

a) Gesamtfettmenge. Zur Bestimmung der Gesamtfettmenge verfährt Benedikt<sup>1</sup>) in der Weise, daß er etwa 4 g der Probe in einer genau tarierten Porzellan- oder Glasschale mit 20 ccm heißen Wassers allmählich versetzt. Falls die Flüssigkeit trübe erscheint, versetzt man mit Ammoniak unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator bis zur schwach alkalischen Reaktion, wodurch die Lösung klar wird. Hierauf fügt man 15 ccm einer aus gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und Wasser bestehenden Schwefelsäure und eine genau gewogene Menge, 8-10 g Paraffin oder Stearinsäure hinzu und erhitzt so lange bis zum schwachen Sieden, bis sich eine klare Fettschicht oben abgeschieden hat. Nach dem Erkalten hebt man den erstarrten Kuchen ab, spült ihn mit etwas Wasser über der Schale ab und legt ihn auf Filtrierpapier. Hierauf erhitzt man den Schaleninhalt auf dem Wasserbade so lange, bis sich die an den Wänden anhaftenden Fettpartikelchen zu Tropfen vereinigen, die man durch Neigen der Schale an die Wand bringt, wo sie anhaften und erstarren. Nun bringt man den Kuchen in die rein gemachte Schale zurück, erhitzt mit einer die Schale nicht berührenden Flamme, bis kein durch den entweichenden Wasserdampf verursachtes knisterndes Geräusch mehr vernehmbar ist und eben weiße Dämpfe zu entweichen beginnen. Nach dem Erkalten wägt man und zieht davon das Gewicht der Schale mit dem Glasstab und des Paraffins resp. der Stearinsäure ab.

Das in der Fabrikpraxis oft angewendete, von Finsler angegebene und von Breindl<sup>2</sup>) modifizierte Verfahren besteht darin, daß man genau 30 g der Probe in einen 200 ccm fassenden Kolben mit 100 ccm heißen Wassers spült, dessen Hals in 1/5 oder 1/10 ccm eingeteilt ist, wobei der unterste Teilstrich einem Volumeninhalte von 150 ccm, der oberste einem solchen von 200 ccm entspricht. Hierauf fügt man 25 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1,563 (52° Bé) hinzu, erhitzt und erhält das Gemisch unter öfterem Umschütteln im Kochen, bis die ausgeschiedene Fettschicht klar und durchscheinend geworden ist. Um diese Fettschicht in den Hals des Kolbens überzuführen und ihr Volumen zu bestimmen, versetzt man das Gemisch mit einer heißen gesättigten Lösung von Kochsalz oder Glaubersalz und liest nach einer halben Stunde das Volumen ab, das man dann mit 3,33 multipliziert und auf solche Weise die Gesamtmenge Fett in Prozenten erhält. Da Herbig<sup>3</sup>) in vier von ihm untersuchten Türkischrotölen das spezifische Gewicht im Mittel zu 0,945 fand, so muß eine entsprechende Korrektur angebracht werden. Herbig machte auch darauf aufmerksam, daß das in den Hals

<sup>1)</sup> Benedikt, Zeitschr. f. d. chem. Ind. 1887, 325.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Breindl, Mitteil. k. k. Technolog. Gewerbemuseums 1888, 81. <sup>3</sup>) Herbig, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 9, 5 (1902); 13, 187 (1906).

des Kolbens übergeführte Fett noch wasserhaltig ist und auf solche Weise Fehler von  $2-6\,^{\circ}/_{\circ}$  entstehen. Dieses Wasser empfiehlt er durch vorsichtiges Erhitzen der Fettschicht mit freier Flamme zu entfernen.

Herbig empfiehlt die Bestimmung des Gesamtfettes in folgender Weise auszuführen:

Man erwärmt 10 g des Türkischrotöles in einem Kolben mit 50 ccm Wasser, bis sich das Fett gelöst hat, fügt etwa 25 ccm verdünnter Salzsäure hinzu und kocht 2—3 Minten, bis das Fett klar geschmolzen ist. Nach dem Erkalten spült man die Masse mit etwa 200 ccm Äther und Wasser in einen Scheidetrichter, schüttelt kräftig durch und zieht das Waschwasser ab; das Auswaschen mit je 15 ccm Wasser wiederholt man dreimal. Die vereinigten Waschwässer verwendet man zur Bestimmung der löslichen Fettsäuren. Der Äther der Fettlösung wird bis auf einen geringen Rest abdestilliert, in ein tariertes Becherglas gebracht, der Rückstand nach dem Verdunsten des Äthers 1—2 Minuten zuerst über freier Flamme, dann noch eine halbe Stunde bei 105°C getrocknet und gewogen.

- b) Neutralfett. Man löst 30 g des Türkischrotöles in 50 ccm Wasser, fügt 20 ccm Ammoniak und 30 ccm Glyzerin hinzu und schüttelt zweimal mit je 100 ccm Äther aus. Die in den Äther beim Schütteln mit Wasser übergegangenen ungelösten Seifen werden durch Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser entfernt, der Äther dann abdestilliert, der Rückstand in ein tariertes Wägeglas gebracht, zuerst auf dem Wasserbade und dann im Trockenschrank bei 100° C getrocknet und schließlich gewogen.
- c) Fettschwefelsäuren (Lösliche Fettsäuren). Man kocht in einem Erlenmeyerkolben unter häufigem Umschütteln am Rückflußkühler 4 g der Probe mit 30 ccm verdünnter Salzsäure (1:5) etwa 30-40 Minuten lang, bis die ölige und wässerige Schicht klar geworden sind und läßt dann erkalten. (Nach den neueren Untersuchungen Herbigs ist das Kochen am Rückflußkühler überflüssig.) Hierauf bringt man die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter, schüttelt mit Äther aus, zieht die wässerige Schicht ab, wäscht die ätherische Schicht mit Wasser aus und fällt aus der mit den Waschwässern verunreinigten Hauptlösung die Schwefelsäure mit Baryumchlorid. Von der so erhaltenen Zahl wird die unter c gefundene Schwefelsäuremenge abgezogen und die Differenz auf Rizinolsäure berechnet. 80 Teile SO<sub>3</sub> entsprechen 378 Teilen Rizinolschwefelsäure C<sub>18</sub> H<sub>38</sub> O<sub>2</sub> · O · SO<sub>3</sub> H. Bei einem nicht aus Rizinusöl hergestellten Türkischrotöl gilt dieselbe Art der Berechnung, da das Molekulargewicht der Rizinolschwefelsäure dem der Oxystearinschwefelsäure (380) fast gleich ist (Herbig)1).
- 5—10 g des Türkischrotöles löst man in einem Druckfläschehen in 25 ccm Wasser, fügt 25 ccm rauchende Salzsäure hinzu und erhitzt

and the second second

<sup>1)</sup> Herbig, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 9, 5 u. 275 (1902); 10, 9 (1903).

im Ölbade eine Stunde bis auf 130—150 °C. Um die ausgeschiedene Fettschicht bequemer filtrieren zu können, fügt man etwas Stearinsäure hinzu, kocht auf, verdünnt mit Wasser und filtriert nach dem Erkalten. Im Filtrate bestimmt man die Schwefelsäure durch Fällen mit Baryumchlorid, zieht davon die nach e erhaltene Schwefelsäuremenge und berechnet die Differenz auf Rizinolschwefelsäure.

d) Ammoniak und Natriumhydrat. Man löst 7—10 g der Probe in etwas Äther und schüttelt viermal mit je 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:6) aus.

Zur Bestimmung des Ammoniaks vereinigt man die sauren Auszüge, destilliert mit Ätzkali und fängt das Ammoniak in einer genau gemessenen Menge Säure von bekanntem Titer.

Das Natriumhydrat wird in der Weise bestimmt, daß man die vereinigten sauren Auszüge in einer Platinschale auf dem Wasserbade eindampft, den Überschuß an Schwefelsäure durch starkes Erhitzen auf dem Sandbade verjagt, den Rückstand mit Ammoniumsulfat vermischt und glüht, wobei Natriumsulfat zurückbleibt, oder der Rückstand wird unter Zusatz von kohlensaurem Ammon durch Glühen in Natriumsulfat übergeführt und gewogen.

e) Schwefelsäure. Zur Bestimmung der in Form von Ammoniumoder Natriumsulfat vorhandenen Schwefelsäure löst man eine genau gewogene Menge Türkischrotöl in Äther, schüttelt einigemal mit einigen Kubikzentimetern einer gesättigten, schwefelsäurefreien Kochsalzlösung aus, vereinigt die Auszüge, filtriert und fällt das Filtrat mit Baryumchlorid.

Zur Beurteilung der Natur der bei der Herstellung des Türkischrotöles angewandten Öle muß die Azetylzahl und Jodzahl der Gesamtfettmenge bestimmt werden. Findet man die Azetylzahl 125—140 oder höher und die Jodzahl nicht viel niedriger als 70, so liegt reines Türkischrotöl vor; fallen diese Zahlen kleiner aus, so ist anderes Material verwendet worden, wie z.B. eine Mischung von Rizinusöl mit anderen Ölen, oder es kann auch aus Olivenöl, Baumwollsamenöl, Ölsäure usw. allein hergestellt sein.

Eine von Lewkowitsch untersuchte Probe echten Rizinustürkischrotöles gab folgende Werte:

Gesamtfettmenge				$40,1^{0}/o$
Unverseifbares				$0,15^{0}/o$

Die bei der Verseifung erhaltene Fettmasse hatte folgende Konstanten:

Spezifisches	G	ew	ich	t			0,9449
Jodzahl .							
Säurezahl							174,3
Verseifungs	zal	<b>1</b>					189,3
Azetylzahl							126,9

### 8. Stearinfabrikation

## a) Technisches Stearin

Für die Herstellung von Stearinkerzen werden die festen Fette durch Verseifung in Glyzerin und Fettsäuren gespalten; diese werden durch Pressen in zwei Anteile getrennt — in das Stearin, das sogenannte Gemisch der festen Fettsäuren, das Ausgangsmaterial der Stearinkerzen, und in die flüssigen Fettsäuren, die technischen Ölsäuren, Olein, die bei der Seifenfabrikation und zur Gewinnung von Wollschmelzöl Verwendung finden. Zur Stearinfabrikation verwendet man außer Rinder- und Hammeltalg, Knochenfett, Schweinefett noch Kokosöl und Palmöl, sowie chinensischen Talg und Malabartalg.

Die Darstellung geschieht entweder durch allmählich steigenden Druck auf das in Tücher gehüllte feste Material, oder das Material wird im Dampfbade geschmolzen, dann abgekühlt und im Erstarrungsmoment ununterbrochen umgerührt, bis es die Temperatur von 30°C erreicht, dann wird es in einer Presse zwischen Tüchern oder Filzen schichtweise ausgebreitet und einem allmählich steigenden Druck unterworfen. Die Scheidungsmethode ist nicht vollständig, weil sich Stearin und Palmitin nicht kristallinisch, sondern im amorphen Zustande vom Olein scheiden und immer Stearin im Olein gelöst bleibt.

In den Fabrikbetrieben werden gegenwärtig zur Kerzenfabrikation folgende Verseifungsmethoden angewandt:

- 1. Verseifung mittels Basen,
- 2. Verseifung mit Schwefelsäure,
- 3. Verseifung mit Wasser,
- 4. Das gemischte Verfahren,
- 5. Verseifung nach dem Twitchellschen Verfahren.

## 1. Verseifung der Fette mit Kalk

# a) Unter gewöhnlichem Druck

Das Verfahren, das auf der Verseifung mittels 12—14°/0 Kalk beruht und zur Überführung der Gesamtsäuren in Kalkseifen führt, rührt von de Milly her, dem Begründer der Stearinindustrie, der im Jahre 1834 statt der bis dahin zur Verseifung der Fette allgemein verwendeten Kalilauge zuerst die Kalkmilch in Anwendung gebracht hatte.

Zur Verseifung bringt man das Fett in mit Blei gefütterte hölzerne Bottiche oder in steinerne, mit Zement aufgemauerte Behälter und 15% Wasser und leitet unter fortwährendem Umrühren Dampf, der durch eine Heizschlange einströmt, wobei eine Schmelzung und Durchmischung des Fettes und Kochen des Wassers eintritt. Hierauf fügt man, indem man das Kochen unterhält, 14% reinen Ätzkalk mit der 5fachen Menge

Wasser zu Kalkmilch gelöscht dem Fette hinzu. Der Theorie nach würde auf je 3 Mol. Fettsäuren, die im neutralen Fette mit einem Molekül Glyzerin verbunden sind, nur 9,12 % Kalk genügen, trotzdem werden allgemein 14% genommen, da der Überschuß die Verseifung fördert, allerdings aber später einen größeren Aufwand an Schwefelsäure erfordert. Das anfangs milchig aussehende Kalk- und Fettgemisch fängt an unter Bildung von fettsaurem Kalzium dickflüssig und darauf zäh und klebrig zu werden und die Masse ballt sich nach 3-4 Stunden zu kleineren grauen Klümpchen und Körnern zusammen. Das Einleiten von Dampf und Umrühren muß 6-8 Stunden fortgesetzt werden, bis die Masse hart geworden ist, einen gleichmäßigen körnigen Bruch zeigt und sich zwischen den Fingern leicht bröckeln läßt. Die Kalkseife bildet in den Bottichen, nachdem sie sich abgeschieden hat, eine graue bröcklige, auf dem glyzerinhaltigen Wasser schwimmende Schicht. Das Glyzerinwasser wird dann abgelassen und die Seife gewaschen, getrocknet, durch Mahlen in ein Pulver übergeführt und dann mit Schwefelsäure zersetzt.

Die Zersetzung der Seife findet unter Einleitung von Dampf und 3 stündigem Umrühren mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,17-1,20 oder mit sogenannter Kammersäure statt. Sobald sich die Fettsäuren abgeschieden haben, unterbricht man den Dampfstrom und läßt das Ganze stehen, wobei sich die geschmolzenen Fettsäuren an der Oberfläche ansammeln und ein großer Teil des schwefelsauren Kalziums kristallinisch ausfällt, während der Rest dieses Salzes in der freien Schwefelsäure gelöst bleibt. Zur vollständigen Entfernung von Kalk werden die geschmolzenen Fettsäuren mittels einer Pumpe in eine mit Blei ausgefütterte Kufe gebracht und hier mit verdünnter Schwefelsäure 4-5° Bé unter Mitwirkung von Wasserdämpfen behandelt und gewaschen. Nach etwa 15 Minuten, wobei die Fettsäuren stets flüssig zu erhalten sind, werden die so erhaltenen kalkfreien klaren Fettsäuren in einem anderen Gefäß durch Auswaschen mit reinem Wasser von der Schwefelsäure befreit und längere Zeit im geschmolzenen Zustande stehen gelassen, bis sich das Wasser vollständig abgeschieden hat, worauf man sie in flache, vierkantige Schalen bringt und der Kristallisation überläßt.

Zur Trennung der festen Säuren von der noch anhaftenden flüssigen Ölsäure unterwirft man die erstarrte Masse zuerst einer kalten und dann einer warmen Pressung, bis die schmierige und braune Masse weiß und fest geworden ist, was um so leichter geschieht, je kristallinischer die Kuchen sind. Zum kalten Pressen dienen gewöhnliche hydraulische Pressen. Die Kuchen werden in Tücher aus Wolle, Roßhaar, Kameelhaar auf die Preßplatte gelegt, darüber eine Zink- oder Eisenplatte und so abwechselnd mit je zwei Paketen und einer Platte die Presse bepackt und läßt darauf einen langsamen, allmählich anwachsenden Druck folgen, wobei fast alle Ölsäure in einen besonderen Behälter abfließt. Zur warmen Pressung eignen sich am besten liegende hydraulische Pressen, bei denen das Erwärmen in der Weise bewerkstelligt wird, daß Dampf um den aus Doppelwänden bestehenden Trog geleitet wird, oder hohle,

mit Dampf heizbare Preßplatten angewendet werden, wobei die Temperatur von 35—40°C am sichersten zu regulieren ist. Bei dieser Temperatur fließt nicht nur der größte Teil der in den Kuchen noch enthaltenen Ölsäure ab, sondern diese löst dabei noch beträchtliche Mengen fester Fettsäuren auf. Die einzelnen Sorten der durch Warmpressen erhaltenen festen, fetten Säuren werden gereinigt, indem man sie mit verdünnter Schwefelsäure von 3°Bé und mit Dampf in mit Blei gefütterten Waschbottichen behandelt, wobei die Fettsäure schmilzt. Diese Manipulation wird 3—4mal mit reinem Wasser vorgenommen, bis keine Schwefelsäure mehr nachweisbar ist. Zum vollständigen Absetzen der letzten Spuren von Wasser läßt man die Säure einige Zeit in Ruhe stehen.

Die Ölsäure, die aus der Kaltpresse tritt, enthält noch einen Teil Palmitinsäure und Stearinsäure, ebenso auch die Ölsäure der Warmpressen und zwar um so mehr, je höher die Temperatur in dem Raume ist, wo die Pressen stehen, im Sommer also im höchsten Maße. Um eine einfache und sparsame Trennung der flüssigen von den festen Säuren herbeizuführen, sind verschiedene Apparate konstruiert worden, die darauf basieren, daß die Ölsäure durch kaltes Wasser nach dem Gegenstromprinzip, ähnlich wie in einem Liebigschen Kühler gekühlt wird.

Prozentgehalt von Ätzkalk in Kalkmilch (Lewkowitsch)

Grade Baumé	Prozent	100 Liter enthalten kg CaO	Grade Baumé	Prozent	100 Liter enthalten kg ('a O
10	10,60	13,3	33	19,17	28,4
11	11,12	14,2	34	19,31	28,7
12	11,65	15,2	35	19,43	28,9
		1			(
13	12,16	16,1	36	19,53	29,1
14	12,68	17,0	37	19,63	29,3
20	15,68	22,4	38	19,72	29,5
21	16,10	23,3	39	19,80	29,6
22	16,52	24,0	40	19,88	29,8
23	16,90	24,7	41	19,95	29,9
24	17,23	25,3	42	20,03	30,1
25	17,52	25,8	43	20,10	30,2
26	17,78	26,3	44	20,16	30,3
27	18,04	26,7	45	20,22	30,4
28	18,26	27,0	46	20,27	30,5
29	18,46	27,4	47	20,32	30,6
30	18,67	27,7	48	20,37	30,7
31	18,86	27,9	49	20,43	30,7
32	19,02	28,2	50	20,48	30,8

Grade Baumé	Prozent	100 Liter enthalten kg CaO	Grade Baumé	Prozent	100 Liter enthalten kg CaO
51	20,53	30,9	59	20,85	31,4
52	20,57	31,0	60	20,89	31,5
53	20,62	31,1	61	20,93	31,5
54	20,66	31,1	62	20,97	31,6
55	20,70	31,2	63	21,00	31,6
56	20,74	31,3	64	21,03	31,7
57	20,78	31,3	65	21,05	31,7
58	20,82	31,4			- - - -

Schwefelsäure, erforderlich zur Sättigung von 100 kg Ätzkalk (Lewkowitsch)

Grade Baumé	Enthaltend Säure von 60° Baumé	kg Säure erforderlich für 100 kg CaO					ügt werden den Baumé 25° Bé
	%	100 kg CaO	9. De	10. Ре	19, De	20 De	25 Be
66	100,0	175,0	2477	1318	831	554	400
65	97,04	180,3	2471	1313	826	548	395
64	94,10	186,0	2465	1303	820	543	389
63	91,16	196,5	2455	1297	810	532	380
62	88,22	198,4	2451	1294	807	529	376
61	85,28	205,2	2446	1288	801	525	370
60	82,24	212,5	2439	1280	794	516	362
59	80,72	216,8	2434	1276	789	512	358
58	79,12	221,2	2430	1272	785	508	354
57	77,52	226,0	2425	1267	780	503	349
56	75,92	230,5	2421	1263	775	498	344
55	74,32	235,4	2416	1255	770	494	339
54	72,70	240,7	2411	1252	765	488	334
53	71,17	245,9	2405	1247	760	481	328
<b>52</b>	69,30	252,5	2399	1241	754	476	322
51	68,05	257,2	2394	1235	748	471	318
50	66,49	263,3	2386	1230	743	465	314
49	64,37	271,9	2379	1222	734	457	303
48	62,80	278,7	2372	1214	727	450	297
47	61,32	285,4	2366	1208	721	443	289
46	59,85	292,4	2359	1201	714	436	272

Kalkmilch in Baumégraden, erhältlich aus 1 kg Ätzkalk (Lewkowitsch)

I kg Ätzkalk liefert Kalkmilch         Gewicht der Kalkmilch         I kg Ätzkalk liefert Kalkmilch         Gewicht Kalkmilch         Gewicht Kalkmilch         Kalkmilch         Von Graden Baumé         Liter         Kalkmil kg         Kalkmilch         Liter         Kalkmilch
Von Graden Baumé         Liter         kg         von Graden Baumé         Liter         kg           10         7,50         9,44         38         3,39         5,07           11         7,10         9,01         39         3,37         5,05           12         6,70         8,60         40         3,35         5,03           13         6,30         8,20         41         3,34         5,01           14         5,88         7,80         42         3,32         5,00           15         5,55         7,43         43         3,31         4,98           16         5,25         7,16         44         3,30         4,96           17         5,01         6,92         45         3,29         4,95           18         4,80         6,70         46         3,28         4,93           19         4,68         6,51         47         3,27         4,92           20         4,42         6,38         48         3,26         4,90
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
13     6,30     8,20     41     3,34     5,01       14     5,88     7,80     42     3,32     5,00       15     5,55     7,43     43     3,31     4,98       16     5,25     7,16     44     3,30     4,96       17     5,01     6,92     45     3,29     4,95       18     4,80     6,70     46     3,28     4,93       19     4,68     6,51     47     3,27     4,92       20     4,42     6,38     48     3,26     4,90
14         5,88         7,80         42         3,32         5,00           15         5,55         7,43         43         3,31         4,98           16         5,25         7,16         44         3,30         4,96           17         5,01         6,92         45         3,29         4,95           18         4,80         6,70         46         3,28         4,93           19         4,68         6,51         47         3,27         4,92           20         4,42         6,38         48         3,26         4,90
15     5,55     7,43     43     3,31     4,98       16     5,25     7,16     44     3,30     4,96       17     5,01     6,92     45     3,29     4,95       18     4,80     6,70     46     3,28     4,93       19     4,68     6,51     47     3,27     4,92       20     4,42     6,38     48     3,26     4,90
16     5,25     7,16     44     3,30     4,96       17     5,01     6,92     45     3,29     4,95       18     4,80     6,70     46     3,28     4,93       19     4,68     6,51     47     3,27     4,92       20     4,42     6,38     48     3,26     4,90
17     5,01     6,92     45     3,29     4,95       18     4,80     6,70     46     3,28     4,93       19     4,68     6,51     47     3,27     4,92       20     4,42     6,38     48     3,26     4,90
18     4,80     6,70     46     3,28     4,93       19     4,68     6,51     47     3,27     4,92       20     4,42     6,38     48     3,26     4,90
19 4,68 6,51 47 3,27 4,92 20 4,42 6,38 48 3,26 4,90
20 4,42 6,38 48 3,26 4,90
7 - 1 -7 - 1 -7 - 1
21 4,24 6,18 49 3.25 4.89
, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
22 4,16 6,05 50 3,24 4,88
23 4,05 5,92 51 3,23 4,87
24 3,95 5,81 52 3,22 4,86
25 3,87 5,72 53 3,215 4,85
26 3,81 5,63 54 3,210 4,84
27   3,75   5,56   55   3,205   4,83
28 3,70 5,49 56 3,200 4,82
29 3,65 5,43 57 3,195 4,81
30 3,60 5,36 58 3,190 4,80
31 3,56 5,31 59 3,185 4,795
32 3,52 5,27 60 3,180 4,790
33 3,49 5,22 61 3,175 4,780
34 3,47 5,19 62 3,170 4,775
35 3,45 5,16 63 3,165 4,770
36 3,43 5,13 64 3,160 4,760
37 3,41 5,10 65 3,150 4,750

# b) Verseifung mit wenig Kalk bei Hochdruck

Milly hat zuerst die zur Verseifung erforderliche Menge Kalk von  $14^{\circ}/_{\circ}$  auf  $8-9^{\circ}/_{\circ}$  des Fettgewichtes herabgesetzt und kam auf den Gedanken, nachdem Runge auf die Verseifung mit Kalk bei Hochdruck aufmerksam gemacht hatte, daß die zur Verseifung erforderliche Kalkmenge sich auf 4 und selbst auf  $2^{\circ}/_{\circ}$  herabsetzen lasse, wenn die

Mischung von Kalk, Wasser und Fett einer höheren Temperatur unterworfen wird. Denn der Prozeß verläuft in dem Sinne, daß die geringe Menge Kalk die Zersetzung einleitet, die dann bei dem hohen Drucke durch das Wasser fortgesetzt wird. Vom Wasser allein werden schon die Fette bei einer Temperatur von 200° C zersetzt. Milly hat zu diesem Zwecke einen geeigneten, dem Papinianischen Topfe ähnlichen Apparat konstruiert. Dieser Apparat, Autoklav genannt, Fig. 96, 97, 98 und 99, besteht aus einem stehenden oder liegenden zylindrischen Kessel aus reinem Kupfer oder mit Kupfer resp. Blei ausgefüttertem Eisenblech, der mit Dampfröhren, Sicherheitsventilen für Überdruck und Vakuum, sowie einem Rührwerk versehen ist. In diesem Autoklaven wird das Fett bei einem Druck von 8-12 Atmosphären in 8-10 Stunden mit 2-3% Kalk und einer dementsprechend geringeren Menge Schwefelsäure vollständig zersetzt. Es entsteht dabei ein Gemenge von freien Fettsäuren, deren Kalkseife und Glyzerin. Werden im Autoklaven sehr helle Fette gespalten, so ist es zweckmäßig bei noch niedrigerem Druck zu arbeiten, um möglichst wenig gefärbte Fettsäuren zu erhalten. Das im Autoklaven gebildete Gemisch von Fettsäuren, Seifen und Glyzerinwasser wird in der oben angegebenen Weise weiter verarbeitet. Das Fortschreiten der Spaltung wird durch Ziehen von Proben kontrolliert, in denen man die Menge der Fettsäuren bestimmt. Man muß das berücksichtigen, daß die Proben Kalkseife enthalten, die man mit verdünnter Schwefelsäure auskochen muß, um ein Gemisch von Neutralfett und freien Fettsäuren zu erhalten. Lewkowitsch gibt in folgender Tabelle die Kontrolle eines Autoklaven, in dem Talg unter einem Druck von 8 Atmosphären mit 3 % Kalk verseift wurde.

Prob	Probe, entnommen nach der Freie Fettsäuren 0/0										
ersten Sti	ınde,	enthielt		•			38,55				
zweiten	22	27					77,40				
dritten	"	22					83,90				
vierten	"	22					87,5				
fünften	22	**					88,6				
sechsten	22	22					89,3				
siebenten	17	21					93,0				
achten	"	77					97,5				
neunten	"	27					98,1				
zehnten	27	"					98,6				

Die Menge der Ölsäure in den Kaltpreß- oder Heißpreßkuchen wird am bequemsten durch Bestimmung der Jodzahl ermittelt. Zur Umrechnung der Jodzahlen in Ölsäureprozente hat Mangold folgende Tabelle zusammengestellt.

	Produkt	enthält		Produkt	: enthält		Produkt	enthält
Jod- zahl	Ölsäure	Stearin	Jod- zahl	Ölsäure	Stearin	Jod- zahl	Ölsäure	Stearin
20111	%	%	26111	%	%	Zani	%	%
0	0	100	31	34,41	65,59			
1	1,11	98,89	32	35,52	64,48	61	67,72	32,28
2	2,22	97,78	33	36,63	63,37	62	68,83	31,17
3	3,33	96,67	34	37,74	62,26	63	69,94	30,06
4	4,44	95,56	35	38,85	61,15	64	71,05	28,95
5	5,55	94,45	36	39,96	60,04	65	72,16	27,84
6	6,66	93,34	37	41,07	58,93	66	73,27	26,73
7	7,77	92,23	38	42,18	57,82	67	74,38	25,62
8	8,88	91,12	39	43,29	56,71	68	75,49	24,51
9	9,99	90,12	40	44,40	55,60	69	76,60	23,40
10	11,10	88,92	41	45,51	54,49	70	77,71	22,29
11	12,21	87,79	42	46,62	53,38	71	78,82	21,18
12	13,32	86,68	43	47,73	52,27	72	79,33	20,07
13	14,43	85,57	44	48,84	51,16	73	81,04	18,96
14	15,54	84,46	45	49,95	50,05	74	82,15	17,85
15	16,65	83,35	46	51,06	48,94	75	83,26	16,74
16	17,76	82,24	47	52,17	47,83	76	84,37	15,63
17	18,87	81,13	48	53,28	46,72	77	85,48	14,52
18	19,98	80,02	49	54,39	45,61	78	86,59	13,41
19	21,09	78,91	50	55,50	44,49	79	87,70	12,30
20	22,20	77,80	51	56,62	43,38	80	88,82	11,18
<b>21</b>	23,31	76,69	52	57,73	$42,\!27$	81	89,93	10,07
22	24,42	75,58	53	58,84	41,16	82	91,04	8,96
23	25,53	74,47	54	59,95	40,05	83	92,15	7,85
24	26,64	73,36	55	61,06	38,94	84	93,26	6,74
25	27,75	72,25	56	62,17	37,83	85	94,37	5,63
26	28,86	71,14	57	63,28	36,72	86	95,48	4,52
27	29,97	70,03	58	64,39	35,61	87	96,59	3,41
28	31,08	68,92	59	65,50	34,50	88	97,70	2,30
29	32,19	67,81	60	66,61	33,39	89	98,81	1,19
30	33,30	60,70	—	- 1	_	90,07	100,00	0

Der Autoklav ist mit einem inneren, bis auf den Boden des Gefäßes reichenden Dampfrohre versehen. In Fig. 96 wird zur gründlichen Emulgierung des Wasser- und Fettgemisches die Zerteilung des Wasserdampfes durch einen gezahnten Hohlkegel hervorgebracht.

In der in Fig. 97 illustrierten Form des Autoklaven wird die durch den Dampf bewirkte Durchmischung durch ein mechanisches Rührwerk unterstützt.

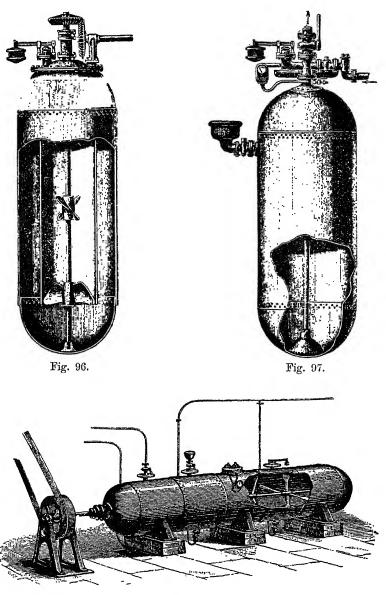


Fig. 98.

Die in Fig. 98 abgebildete Form eines horizontalen Autoklaven ist mit einem anders gearteten Rührer versehen.

Die Figur 99 stellt einen kugelförmigen Autoklaven mit innerem Rührwerk dar.

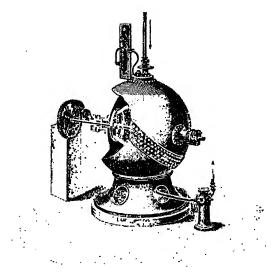


Fig. 99.

Die Bestimmung des Erstarrungspunktes bietet einen sicheren Anhaltspunkt bei der Beurteilung des Kerzenmaterials.

J. de Schepper und Geitel¹) empfehlen jeder Fabrik, sich eine empirische Tabelle für ihren eigenen Gebrauch zu entwerfen, so daß die Ausbeute an Kerzenmaterial aus dem Erstarrungspunkt sofort gefunden werden kann. Es ist selbstverständlich, daß eine derartige Tabelle nur für die betreffende Fabrik gilt, und daß unter anderen Bedingungen die Ausbeute an Kerzenmaterial davon beträchtlich abweichen wird.

Eine derartige empirische Tabelle wird erhalten, indem man die Endprodukte, wie sie in der Fabrik erhalten werden, nämlich "Stearin" und "Olein", in bekannten Verhältnissen mischt und die Erstarrungspunkte der Gemische feststellt. Selbstverständlich muß für jede Fettsäure und jedes Gemisch von Fetten eine besondere Tabelle ausgearbeitet werden.

Den Stearingehalt flüssiger oder halbflüssiger Säuremischungen bestimmen sie in der Weise, daß sie mit einer Probe wie zur Abscheidung der Fettsäuren aus einem Neutralfett verfahren, um eine vielleicht noch vorhandene kleine Menge Neutralfett zu zerlegen, und den Erstarrungspunkt der Fettsäuren bestimmen, die dann mit Hilfe der nachstehenden Tabelle den gewünschten Aufschluß gewährt. Diese Tabelle ist von de Schepper und Geitel in der Weise entworfen, daß Oleïn von 5,4° C

J. de Schepper und Geitel, Dinglers Polyt. Journ. 245, 295.

Erstarrungspunkt mit Stearin von 48°C Erstarrungspunkt in gewissen Verhältnissen zusammengeschmolzen und die Erstarrungspunkte der Mischungen bestimmt wurden.

Erstarrungs- punkt des Fettsäure- gemisches	Gemischtes Stearin vom Erstarrungs- punkt	Erstarrungs- punkt des Fettsäure- gemisches	Gemischtes Stearin vom Erstarrungs- punkt	Erstarrungs- punkt des Fettsäure- gemisches	Gemischtes Stearin vom Erstarrungs- punkt
• C	° C	۰C	° C	° C	°C
5,4 6	0,3	20 21	12,1 13,2	35 36	39,5 43,0
7	0,8	22	14,5	37	46,9
8	1,2	23	15,7	38	50,5
9	1,7	24	17,0	39	54,5
10	2,5	25	18,5	40	58,9
11	3,2	26	20,0	41	63,6
12	3,8	27	21,7	42	68,5
13	4,7	28	23,3	43	73,5
14	5,6	29	25,2	44	78,9
15	6,6	30	27,2	45	83,5
16	7,7	31	29,2	46	89,0
17	8,8	32	31,5	47	94,1
18	9,9	33	33,8	48	100,1
19	11,1	34	36,6	_	

In neuerer Zeit wird statt des Kalkes Magnesia und Zinkoxyd zur Verseifung angewendet, von der bei 41/2 Atmosphären Druck etwa 20/0 und bei 9-10 Atmosphären Druck nicht mehr als 1% der Fettmenge erforderlich ist. Der Vorteil dieses Verfahrens vor dem Kalkverseifungsverfahren besteht darin, daß man beim Zersetzen der Seifen lösliches Magnesiumsulfat resp. Zinksulfat erhält statt der großen Mengen Gips. der beträchtliche Quantitäten von Fettsäuren mitreißt, deren Gewinnung große Kosten verursacht. Dieser Vorteil verliert jedoch an Wert, wenn man den Umstand in Betracht zieht, daß die Verseifung mittels Magnesia nicht so vollständig ist, wie mittels Kalk. Diese Beobachtung ist bei Talg und Palmöl gemacht worden; es hat sich herausgestellt, daß Talg, der mit 3% Magnesia unter denselben Bedingungen im Autoklaven behandelt wird, wie mit 3% Kalk, nur bis etwa 96% gespalten wird. Kaßler¹) hat in seinen Versuchen gezeigt, daß, wenn man mittels Magnesia eine ebenso weitgehende Spaltung wie mit Kalk erreichen will. der Arbeitsdruck und die Zeitdauer erhöht werden müssen.

<sup>1)</sup> Kaßler, Augsb. Seifensiederztg. 1902, 312.

Verseifung	von Sheab	utter mit 3 Proz.	Magnesia
bei einem	Druck von	9 Atmosphären	(Kaßler)

						Freie Fe	ottsäuren /o
						a	ď
Probe	nach	der	1.	Stunde	enthielt	61,4	63,2
77	22	"	2.	72	77	80,2	81,9
"	"	77	3.	**	**	90,2	90,1
77	"	22	4.		77	91,1	94,8
"	77	"	5.		"	95,4	95,7
77	"	22	6.	••	77	95,5	97,1
"	"	"	7.		27	96,6	97,1
77	"	"	8.	"	"	98,1	98,0

Wenn die nach dem Autoklavenverfahren erhaltenen Fettsäuren zu dunkel sind, so daß sie sich zur Herstellung von Kerzen nicht eignen, werden sie einer Reinigung durch Destillation in dem S. 620 beschriebenen Apparate unterworfen. Kaßler hat gezeigt, daß die im Autoklaven behandelte Masse geringe Mengen unverseiften Fettes enthält, das, falls dessen Menge 12—15% des Blaseninhaltes ausmacht, sich in der Destillierblase unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zersetzt. Daher werden diejenigen Anteile des Destillates, die gegen das Ende der Operation der Destillation aufgefangen werden, besonders gehalten und als "Blasenreturgang" wieder destilliert.

Kaßler hat Neutralfette in einem Autoklaven mit  $2,6-3^{0}$  Magnesia unter einem Druck von 9 Atmosphären verseift; die Masse war mittels verdünnter Schwefelsäure von Magnesia befreit und die erhaltenen Fettsäuren der Destillation unterworfen.

Ausbeute von autoklavierten Fettsäuren bei der Destillation

Fettsäuren aus	Destillierte Menge Tonnen etwa	Dauer der Destillation Std.	Destillat für die Pressen %	Blasen- returgang	Stearin- pech %
Talgstearin	8,0 5,0 5,0 5,0 5,0 5,3	36 35 36 38 37 29	95,6 92,4 94,2 91,5 91,3 94,1	2,1 4,0 2,3 5,0 4,5	2,3 3,6 3,5 3,5 4,2 3,7

In nachstehender Tabelle sind die von Kaßler bestimmten Erstarrungspunkte und Jodzahlen der Destillate, wie diese stündlich aufgefangen wurden, angegeben.

<u> </u>												
Proben entnommen nach Stunden	Ersta 41,7° 41,5	ttsäurer rrungsp C, enth % Ölsä Neutra	ounkt altend iure,	Knochenfettsäuren v. Erstarrungspunkt 39,8° C, enthaltend 60,4% Ölsäure, 2,5% Neutralfett			Erstar 41,6 ° ( 60,4	ifettsäu rrungsp C, enthe % Ölsä Neutra	unkt altend ure,	Sheabutterfettsäuren vom Erstarrungs- punkt 48,4° C, ent- haltend 2% Neu- tralfett		
Proben entnomm	• Erstarrungs- O punkt	o Ölsäure	Kohlen- wasserstoff	<ul><li>Erstarrungs-</li><li>Punkt</li></ul>	Kohlen- wasserstoff	Solsäure Ölsäure	• Erstarrungs- O punkt	Kohlen- wasserstoff	o Ölsäure	Erstarrungs- O punkt	Jodzahl	
		10.7				-		70				
5	40,4	38,0	_	37,2		54,9	43,8		56,0		47,24	
6	40,4	38,3	_	38,1	_	54,9	43,8		56,2	, .	47,72	_
7	40,7	38,9		38,1		55,7	43,8	_	56,3		48,05	
8	40,9	38,9		38,3		56,2	43,5	-	56,7	50,4		
9	41,2	39,5		38,7	_	56,5	43,4	-	56,9	49,8	1	_
10	41,3	39,9		38,8		57,0	43,1	_	57,6	50,3	1 .	
11	41,3	40,5		38,9	-	57,6	42,4		58,8	50,3	1 '	
12	41,3	41,0		38,9	-	58,1	42,2	-	59,0		48,71	
13	42,5	41,2		39,2	-	58,5	42,0	_	59,0		48,77	_
14	42,7	41,5	_	39,2		59,4	41,0		59,0	1	48,97	
15	42,9	41,7	_	39,2	_	59,8	40,8	_	59,5		49,14	
16	43,0	42,0		39,4	0,5	59,9	40,5	_	59,5	1	49,29	
17	43,2	42,5		39,5	0,9	60,7	40,1	0,5	59,7		50,56	_
18	43,4	42,5		39,8	1,3	60,9	39,8	1,1	59,9	50,7		
19	43,6	42,5		40,0	1,8	61,2	39,8	1,7	60,4	51,1	51,62	
20	44,5	42,7		40,5	2,2	61,2	39,3	2,3	60,8	51,1	51,73	_
21	44,5	42,7	0,2	40,3	2,9	61,4	39,2	2,8	61,1	50,9		
22	44,6	42,8	0,8	40,3	3,5	61,6	39,1	4,0	62,0	50,9	51,18	_
<b>23</b>	43,2	43,0	1,2	40,0	3,8	61,8	38,2	4,5	62,7	51,2	51,23	
24	42,5	43,1	1,7	39,0	4,2	62,0	38,0	5,1	63,4	51,3		_
25	40,0	43,0	2,9	39,0	4,5	62,1	38,0	5,1	63,8	51,3	51,42	0,34
<b>26</b>	_				_		-	_	-	51,4	51,59	0,78
27	—		_		-	-	_	-	-	51,5	1 '	0,92
28				_	-	1-			_	51,3		2,80
29		_		—		-	-		-	51,3		
30	-	-		-		-	-	-		50,8	51,52	5,07

### 2. Verseifung mit Schwefelsäure. Saure Verseifung

Bereits Achard konnte feststellen, daß die Fette durch konzentrierte Schwefelsäure ähnlich wie durch Alkalien zersetzt werden; ferner war die Destillation der Fette von Gay-Lussac und Chevreul in Vorschlag gebracht und von Dubrunfaut als Methode eingeführt; endlich vereinigten Wilson und Gwyne beide Prozesse und es entstand ein neues Verfahren, die Zersetzung der Fette mittels Schwefelsäure mit darauffolgender Destillation.

Versetzt man Olivenöl, Schweinefett usw. vorsichtig, unter Vermeidung der Erhitzung nach und nach mit dem halben Volumen konzentrierter Schwefelsäure, färbt sich das Fett resp. Öl schwach, wird dickflüssig und zähe und es entstehen Stearinsäure, Palmitinsäure, Oleinsäure, Glyzerinschwefelsäure; letztere ist in Wasser vollständig, die anderen Säuren nur in wenig Wasser leicht löslich, dagegen sind sie in salzund schwefelsäurehaltigem Wasser unlöslich. Versetzt man das Säuregemisch mit dem doppelten Volumen Wasser, so scheiden sich die reinen Fettsäuren oben ab und im Wasser ist freie Schwefelsäure und Glyzerinschwefelsäure; diese wird durch kochendes Wasser gespalten.

Anfangs wendete man viel Schwefelsäure von 60 bis 80% an und ließ diese sehr lange mit dem Fett in Berührung, wodurch eine Zersetzung des Glyzerins, der Ölsäure eintrat und unter Entwicklung von schwefliger Säure ein schwarzes pechartiges Produkt sich bildete. Der Schwefelsäurezusatz ging allmählich herab und beträgt jetzt nur noch 4%, sogar 3.75%.

Für die Stearinsäurefabrikation verwendet man nur solche Fette, die sich wegen ihrer Beschaffenheit und Verunreinigungen zur Kalkverseifung nicht eignen, wie z. B. Knochenfett, Fettabfälle der Schlächtereien, Küchen usw. Dieses Material wird zunächst umgeschmolzen und durch Absetzen gereinigt; bei sehr unreinen Fetten befördert ein Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure und hierauf folgendes Kochen mit Dampf die Klärung.

Die so gereinigten Fette werden in einen mit Rührwerk versehenen und mit Blei ausgefütterten Kessel aus Kupfer gebracht, der durch Einleiten von Dampf erhitzt wird, und, je nach der Natur des angewandten Fettmaterials, werden 12% bei Abfallfetten, 6% bei Palmöl, durchschnittlich 9% Schwefelsäure hinzugefügt, der Kessel erhitzt und der Rührapparat in Bewegung gesetzt. Die zur Anwendung kommenden Temperaturen schwanken gewöhnlich zwischen 100—115% C, werden aber bis auf 160 selbst 177% C gesteigert. Durch die Einwirkung der Schwefelsäure, bläht sich die Masse unter Braunfärbung auf und es entwickeln sich große Mengen schwefliger Säure. Ihre Entstehung beruht teils auf der Einwirkung der Schwefelsäure auf die noch im Fett enthaltenen Unreinigkeiten, Häute usw., teils auf der Zerstörung der Glyzerinschwefelsäure durch die Wärme, dabei geht aber auch das neutrale Fett in die

entsprechende Sulfofettsäure und Sulfoglyzerinsäure über. Je höher die Temperatur ist, auf die das Fett erhitzt wurde, und je größer die Menge der angewandten Schwefelsäure ist, eine um so reichlichere Entwicklung von schwefliger Säure findet statt, und um so intensiver ist die Bildung von sekundären Produkten. Um die Zersetzung der organischen Substanz herabzusetzen, was zu einer niedrigeren Ausbeute an Fettsäuren und besonders an Glyzerin führt, muß den folgenden Faktoren die größte Aufmerksamkeit zugewendet werden: Menge der Schwefelsäure, Höhe der Temperatur und Länge der Zeitdauer, während der die Schwefelsäure mit dem Fett in Berührung ist. Um die innigste Vermischung des Fettes mit der konzentrierten Säure in möglichst kürzester Zeit zu bewirken, werden verschiedene Mischmaschinen verwendet.

Der Verseifungsprozeß ist nach 14—18 stündigem Erhitzen beendet, was man an der schönen Kristallisation bei einer Probenahme erkennen kann. Das Reaktionsprodukt wird in Holzkufen mit Wasser ausgekocht und stehen gelassen, bis die Emulsion sich in zwei Schichten trennt: die untere, das Glyzerinwasser, wird zur weiteren Verarbeitung entfernt und eine obere Schicht von Fettsäuren, die mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgekocht wird. Die so erhaltenen Fettsäuren sind in der Regel durch die fremden organischen Beimengungen so dunkel, daß man sie einer Destillation unterwerfen muß.

Bei der Destillation über freiem Feuer würden sich die Fettsäuren bei der Temperatur ihres Siedepunktes zum großen Teil unter Hinterlassung eines großen Kohlenrückstandes, unter Teerbildung und Entwicklung großer Mengen brennbarer Gase zersetzen. Reguliert man aber die Temperatur unter Vermeidung von freiem Feuer durch Anwendung überhitzter Wasserdämpfe so, daß auch keine atmosphärische Luft zutritt, so geht die Destillation regelmäßig und leicht von statten und die Fettsäuren destillieren meistenteils unverändert. Man wählt zu diesem Zwecke eine Temperatur, die zwischen der des Siedepunktes des Wassers und der der fetten Säuren liegt. Die Temperatur des Dampfes, bei der die einzelnen fetten Säuren mit übergehen, ist ziemlich ungleich, bei Palmitinsäure 170-180° C, bei Ölsäure 200-210° C, bei Stearinsäure 230—240° C. Bei einer Temperatur unterhalb 240° C sind die übergehenden Fettsäuren zu 4/5 ungefärbt, bei 260° C beginnt die Färbung, bei 290° C ist sie merklich und über 300° C ist sie durchweg gelbbraun.

Zur Fettdestillation werden die verschiedensten Apparate benutzt. Das durch Waschen mit Wasser von Mineralsäuren gereinigte Fett wird in der Blase A (Fig. 100) zunächst über freiem Feuer erhitzt und, wenn die gewünschte Temperatur erreicht ist, wird ein Dampfstrom, der in P vorgetrocknet und darauf in S überhitzt wurde, durch  $P_1$  eingeführt. Die Fettsäuren werden mittels des Dampfstromes durch den Helm D in die Kühlschlange R übergeführt. Die Säuren laufen in die Vorlage X, wo die Trennung von dem kondensierten Wasser stattfindet. Das rohe

Destillat wird bei Z abgezogen, während die Dämpfe durch G entweichen. Das bei Z abgezogene Material stellt ein Gemisch von flüssigen Säuren und Kerzenmaterial dar; dieses wird kalt und heiß gepreßt.

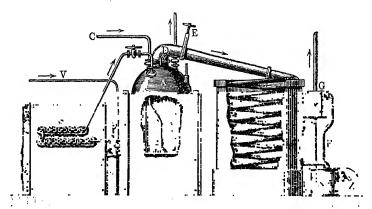


Fig. 100. Destillationsapparat 1).

In manchen Fabriken fängt man das Destillat in mehreren Fraktionen auf, wodurch die darauf folgende Trennung in festes und flüssiges Material etwas vereinfacht werden soll. Die im Anfang und gegen Ende der Destillation übergehenden Fraktionen sind gefärbt und werden nochmals destilliert (Blasenretourgang) und zu diesem Zwecke mit den von der Sulfonierung kommenden Fettsäuren vereinigt. Die in den Blasen verbleibenden Rückstände, Goudron, werden gesammelt, einer erneuten Destillation unterworfen und liefern so eine Fraktion, die nochmals destilliert wird und nach dem Verjagen der Fettsäuren einen teerpechartigen Rückstand, das Stearinpech. Bei den Apparaten zur kontinuierlichen Destillation tritt rohe Fettsäure in dem Maße in die Blase ein, als einerseits destillierte Fettsäure, anderseits Pech abläuft.

Die Qualität der bei der Destillation erhaltenen Fettsäuren hängt von der Beschaffenheit des Destillationsmaterials und von der sorgfältigen Ausführung der Destillation selbst ab. Ist in den Fettsäuren noch viel Neutralfett enthalten, wird die Destillationsblase zu stark erhitzt oder der Dampf stark überhitzt, so bilden sich neben Akrolein flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe. Das Schwefelsäureverfahren liefert eine bessere Ausbeute an festen Fettsäuren als das Autoklavenverfahren. Während das nach dem Autoklavenverfahren erhaltene Kerzenmaterial 46—47% des Fettes beträgt, beträgt die Ausbeute an Stearin nach dem Schwefelsäureverfahren 61—63% und diejenige an Ölsäure 30% gegen 47% im Autoklavenverfahren. Es ist ersichtlich, daß eine gewisse Menge von Ölsäure in festes Material — in feste Isoölsäure umgewandelt worden sein muß, wobei zuerst ein Schwefelsäure-

<sup>1)</sup> Lewkowitsch, Technologie der Fette, Öle und Wachse.

ester der Oxystearinsäure, die Oleinschwefelsäure, entsteht nach der  $C_{17}H_{38} \cdot COOH + H_2SO_4 = C_{17}H_{34} < \begin{array}{c} COOH \\ O \cdot SO_2 \cdot OH \end{array}$ Gleichung:

Oleinschwefelsäure

Die Oleinschwefelsäure zerfällt beim Auskochen mit Wasser in Oxystearinsäure und Schwefelsäure

$$C_{17}H_{34} < \begin{array}{c} COOH \\ O \cdot SO_2 \cdot OH \\ Oleinschwefelsäure \end{array} + H_2O = C_{17}H_{34} < \begin{array}{c} OH \\ COOH \\ Oxystearinsäure \\ \end{array} + H_2SO_4$$

Die Oxystearinsäure geht bei der Destillation mit Wasserdampf unter Wasserabspaltung in Isoölsäure über (Benedikt).

Pastrovich bestimmte die Erstarrungspunkte von Mischungen von prima Stearin mit zweimal gepreßtem Saponifikatelaïn und fand folgende Werte (die mit \* angegebenen Erstarrungspunkte wurden direkt bestimmt, die anderen aus der nach diesen Bestimmungen konstruierten Kurve abgelesen).

Erstarrungs- punkt ° C	Stearin	Elaïn º/o	Jodzahl nach Hübl	Erstarrungs- punkt ° C	Stearin %	Elaïn º/o	Jodzahl nach Hübl
* 54,00	100,0	0,0	5,44	43,30	47,5	52,5	
* 53,60	97,5	2,5		42,60	45,0	55,0	
* 53,25	95,0	5,0		41,75	42,5	57,5	
* 52,85	92,5	7,5		* 40,85	40,0	60,0	46,91
* 52,45	90,0	10,0	12,35	39,95	37,5	62,5	
52,00	87,5	12,5		39,05	35,0	65,0	
51,60	85,0	15,0		38,00	32,5	67,5	
51,20	82,5	17,5		* 37,05	30,0	70,0	53,28
* 50,80	80,0	20,0	19,74	35,90	27,5	$72,\!5$	
50,30	77,5	22,5	_	34,65	25,0	75,0	
* 49,80	75,0	25,0	_	33,35	22,5	77,5	
49,30	72,5	27,5		* 32,05	20,0	80,0	60,58
* 48,80	70,0	30,0	26,28	30,60	17,5	82,5	
48,30	67,5	32,5	_	28,80	15,0	85,0	
47,80	65,0	35,0		27,00	12,5	87,5	_
47,25	62,5	37,5	_	* 24,30	10,0	90,0	67,54
* 46,70	60,0	40,0	33,16	21,60	7,5	92,5	
46,10	57,5	42,5		18,90	5,0	95,0	-
* 45,55	55,0	45,0		16,15	2,5	97,5	-
44,80	52,5	47,5	-	* 13,35	0,0	100,0	76,46
* 44,15	50,0	50,0	40,28	_	_		-

Wie bereits erwähnt, kann die Jodzahl einen Aufschluß über das Verhältnis der festen Fettsäuren zur Ölsäure in den Preßkuchen, den in den Kalt- und Wärmepressen abgeflossenen Säuregemischen und dem Olein, nur bei Produkten der Kalkverseifung geben. Bei den von der Schwefelsäureverseifung erhaltenen Produkten müßte die Trennung mittels der Bleisalze ausgeführt werden. Statt dessen benutzen de Schepper und Geitel für Preßkuchen die nachstehende Tabelle, die sie in der Kerzenfabrik von Gouda in Holland für Talg und Palmöl ausgearbeitet haben. Diese enthält in der ersten Kolonne die Erstarrungspunkte der verschiedenen Zwischenprodukte bis hinauf zu dem fertigen "Stearin", ferner die Ausbeuten an Stearin, wie sie durch verschieden starkes Auspressen bei höherer oder niederer Temperatur gewonnen wurden.

Erstarrungs- punkt	Palmölf		enthalten vom Tite	Prozente r	Talgfe		enthalten vom Tite	Prozente er
• C	48° C	50 ° C	52 ° C	55,4° C	48° C	50 ° C	52° C	55,4° C
5				_				
10	4,2	3,6	3,2	2,6	3,2	2,7	2,3	2,1
15	10,2	9,8	7,8	6,6	7,5	6,6	5,7	4,8
20	17,4	15,0	14,4	11,0	13,0	11,4	9,7	8,2
25	26,2	22,4	19,3	16,2	19,2	17,0	14,8	12,6
30	34,0	30,5	26,6	22,3	27,9	23,2	21,4	18,3
35	45,6	40,8	35,8	29,8	39,5	34,5	30,2	25,8
36	48,5	43,2	38,0	31,8	42,5	36,9	32,5	27,6
37	51,8	45,5	40,4	33,6	46,0	40,0	34,9	29,6
38	55,5	48,8	42,6	35,8	49,5	42,6	37,5	32,0
39	59,2	51,8	45,6	38,2	53,2	45,8	40,3	34,3
40	63,0	55,2	48,6	40,6	57,8	49,6	43,5	37,0
41	66,6	58,7	52,0	43,0	62,2	53,5	47,0	40,0
42	70,5	62,2	55,2	45,5	66,2	57,6	50,5	42,9
43	74,8	66,0	58,8	48,5	71,8	62,0	54,0	46,0
44	79,2	70,2	62,0	51,4	77,0	66,2	58,4	49,8
45	84,0	74,5	66,0	54,3	81,8	71,0	62,6	53,0
46	89,4	78,8	69,8	57,8	87,5	75,8	67,0	56,8
47	94,3	83,0	<b>74,</b> 0	61,0	93,3	80,9	71,5	60,8
48	100,0	88,0	78,6	65,0	100,0	87,2	76,6	65,0
49		94,2	83,5	69,1	_	93,0	84,7	69,5
50		100,0	89,0	73,4		100,0	87,0	74,5
51	-		94,5	78,0			93,5	79,8
52	-		100,0	82,8	_		100,0	84,8
53				87,6				90,1
54				92,2	_	*******		95,3
55		_		97,5				100,0
55,4	-	-		100,0				

Dalican bestimmte in den aus 50 g Fett isolierten Fettsäuren die Erstarrungspunkte und berechnete daraus die Ausbeute an Stearinsäure und Ölsäure, die in 100 Teilen Fett zu erwarten sind, wobei die Gesamtausbeute an Fettsäuren zu 95  $^{0}/_{0}$ , die Glyzerinausbeute zu 9,68  $^{0}/_{0}$  (entsprechend 4  $^{0}/_{0}$  Glyzerinrest  $C_{3}H_{2}$ ) und der Gehalt an Feuchtigkeit und Verunreinigungen zu 1  $^{0}/_{0}$  angenommen ist.

Erstarrungs- punkt	Stearinsäure	Ölsäure	Erstarrungs- punkt	Stearinsäure	Ölsäure
° C	%	°/ <sub>0</sub>	° C	0/6	º/o
		_			
<b>35</b> ,0	25,20	69,80	44,5	49,40	$45,\!60$
35,5	26,40	68,60	45,0	51,30	43,70
36,0	27,30	67,70	45,5	$52,\!25$	42,75
36,5	28,75	$66,\!25$	46,0	53,20	41,80
37,0	29,80	65,20	46,5	55,10	$39,\!90$
37,5	30,60	64,40	47,0	57,95	37,05
38,0	31,25	63,75	47,5	58,90	36,10
38,5	32,15	62,85	48,0	61,75	33,25
39,0	33,45	61,55	48,5	66,50	28,50
39,5	34,20	60,80	49,0	71,25	23,75
40,0	35,15	59,85	49,5	72,20	22,80
40,5	36,10	58,90	50,0	75,05	19,95
41,0	38,00	57,00	50,5	77,10	17,90
41,5	38,95	56,05	51,0	79,50	15,50
42,0	39,90	55,10	51,5	81,90	13,10
42,5	42,75	52,27	52,0	84,00	11,00
43,0	43,70	51,30	52,5	88,30	6,70
43,5	44,65	50,35	53,0	92,10	2,90
44,0	47,50	47,50	33,0	02,10	_,00

#### 3. Gemischtes Verfahren

Da man nach dem Schwefelsäureverfahren eine bessere Ausbeute an Kerzenmaterial erhält als nach dem Autoklavenverfahren, während dagegen letzteres ein Glyzerin von besserer Qualität und in größerer Ausbeute liefert, hat man in der Praxis beide Verfahren unter dem Namen "Gemischtes Verfahren" kombiniert, indem man das Fettmaterial in einem Autoklaven mit Kalk oder Magnesia verseift, wodurch man die ganze Menge Glyzerin erhält, und darauf die Erdalkaliseife mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die resultierenden Fettsäuren trocknet und mit 2 % konzentrierter Schwefelsäure verseift. Das sich der Verseifung im Autoklaven entziehende Neutralfett wird gleichzeitig auf

Kaßler hat ferner nach dem Magnesiaverfahren hergestellte, getrocknete Fettsäuren verschiedener Fette und dieselben Fettsäuren dann nach zweistündiger Behandlung mit 2 % Schwefelsäure bei 66 Be und darauffolgendem Auskochen mit Wasser und Trocknen untersucht und folgende Resultate gefunden:

	ì	gnesiaverfahren eknete Fettsäuren	Dieselben Fettsäuren mit Schwe- felsäure behandelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet				
	Neutralfett %	Jodzahl	Neutralfett %	Jodzahl			
La Plata-Talg	5,2	41,20	1,8	28,47			
Palmöl	4,3	57,75	0,9	39,35			
Knochenfett .	3,1	56,28	1,1	40,92			
Pflanzentalg .	5,0	35,57	2,0	23,42			

Welche Wirkung verschiedene Mengen Schwefelsäure auf die von der Kalkverseifung stammenden Fettsäuren bei 95°C ausüben, ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich (Pastrovich).

Schwefel-	Talgfett	säure	Knochenfe	ettsäure	Knochenfettsäure	
säure auf 100 Teile Fettsäure	Erstarrungs- punkt ° C	Jodzahl Hübl	Erstarrungs- punkt ° C	Jodzahl Hübl	Erstarrungs- punkt	Jodzahl Hübl
0	44,6	38,17	40,3	51,45	40,3	51,45
1	44,3	36,35	40,2	50,77	40,2	49,55
2	44,8	35,48	40,4	48,49	40,7	47,15
3	44,4	34,28	40,5	46,90	40,6	45,57
4	<b>4</b> 5,0	30,04	40,4	45,50	40,4	44,20
5	45,1	28,62	41,2	41,02	40,8	38,90
Dauer der Einwirkung	60 <b>M</b> i	n.	30 Mi	n.	60 <b>M</b> ir	

## 4. Verseifung mit Wasser

Die Zersetzung der Fette durch Einwirkung von Wasser bei erhöhtem Druck und gesteigerter Temperatur ist von Tilghman in Vorschlag gebracht worden. Zu gleicher Zeit hat Berthelot die Beobachtung gemacht, daß das Wasser bei einer Temperatur von 180°C und einem Drucke von 10—15 Atmosphären die neutralen Fette in ihre Bestandteile zu spalten vermag.

Zur Verseifung setzte Tilghman zu dem Fette, das sich in einem geschlossenen Gefäß befand, <sup>1</sup>/<sub>3</sub>—<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Volumen Wasser hinzu und überließ es der Wirkung der Wärme, die eine Temperatur von 320 °C erreichte.

Ein sinnreicher Apparat ist von Wright und Fonché konstruiert worden. Er besteht aus zwei starken kupfernen, hermetisch verschlossenen und übereinander stehenden Kesseln, die mittels zweier Röhren miteinander verbunden sind, von denen eine (a) fast auf den Boden reicht und mündet mit der anderen kurz über dem Boden des oberen Kessels, die andere Röhre (b) geht vom Deckel des unteren Kessels aus und mündet unter dem Deckel des oberen Kessels. Der obere Kessel ist der Dampfgenerator, in dem zweiten befindet sich das Fett. Man füllt den Generator mit Wasser bis zu dem Punkte, wo das erste Rohr mündet; in den zweiten Kessel bringt man Fett soweit, bis es das Rohr b berührt, so daß zwischen dem Fett und dem Deckel des zweiten Kessels ein freier Raum bleibt, von den Konstrukteuren chambre d'expansion genannt. Beim starken Erhitzen gelangt nun der Dampf aus dem Generator durch das Rohr a in den Expansionsraum, kondensiert sich hier, geht dann in verdichtetem Zustande durch das spezifisch leichtere Fett abwärts, um durch das Rohr a von neuem in den Generator zu gelangen. Auf diese Weise wird die neutrale Fettsubstanz bei hoher Temperatur und bei hohem Druck unablässig mit Wasser innig gemischt und in kurzer Zeit vollständig in Fettsäure und Glyzerin gespalten.

In dem von Payen und Wilson konstruierten Apparate wurde das in der Destillationsblase befindliche Fett erhitzt und überhitzter Wasserdampf von einer Temperatur von 550—600°F durch die Fettmasse geschickt, wobei sie in Fettsäure und Glyzerin gespalten wurde, die mit den Wasserdämpfen in die Vorlage überdestillierten. Dieses Verfahren hat sich wegen der Explosionsgefahr bei Anwendung so hoher Dampfdrucke und wegen der unvollständigen Verseifung als unvorteilhaft für die Praxis erwiesen.

Die festen Fettsäuren, die durch Verseifung mit Wasser und überhitztem Dampf dargestellt werden, zeichnen sich durch ihre Härte, Sprödigkeit und dadurch aus, daß die daraus hergestellten Kerzen durchscheinend sind und beim Reiben einen starken Glanz annehmen. Die Farbe derselben ist rein weiß oder sehr schwach gelblich.

#### 5. Verseifung nach dem Twitchellschen Verfahren

Das Prinzip des Twitchellschen Verfahrens, die Verseifung der Fette mit Benzolsulfostearinsäure, basiert wie bei dem Schwefelsäureverfahren auf einer katalytischen Wirkung, mit dem Unterschiede, daß hier der Prozeß der Spaltung ein viel energischerer ist, weil sich die Benzolsulfostearinsäure in den Fetten leichter löst als Schwefelsäure, und daß Ölsäure hierbei nicht in festes Material übergeführt wird; daher

haben die nach diesem Verfahren erhaltenen Fettsäuren dieselbe Zusammensetzung wie die nach dem Autoklavenverfahren hergestellten Säuren.

Das zur Verseifung benutzte Reagens, die Benzolsulfostearinsäure  $C_6H_4(SO_3H)C_{18}H_{36}O_2$  wird durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf eine Lösung von Ölsäure in Benzol gewonnen.

Das zu verarbeitende Fett wird zuerst mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, um von den Verunreinigungen, Kalkseifen usw. zu befreien, wobei die abgekühlte Schwefelsäure noch 8° Bé zeigen muß, bei einigen Fetten, wie Baumwollsamenöl, nicht unter 15° Bé. Das so gereinigte Fett wird in einem mit lose aufliegendem Deckel versehenen Holzbottich mit etwa 1/3 seines Gewichtes destilliertem Wasser und 1/2-10/0 Reagens versetzt und 12-24 Stunden mit einer offenen Dampfschlange gekocht; das Fett enthält dann 85-90% freie Fettsäuren. Während das Reaktionsprodukt sich absetzt, wird durch ein zweites Rohr Dampf über die Oberfläche der Flüssigkeit streichen gelassen, um das Bräunen des Fettes bei Berührung mit der Luft zu verhindern. Das Glyzerinwasser wird abgewaschen und gelangt zur weiteren Verarbeitung, und die Fettsäuren können für die Seifenfabrikation schon in diesem Stadium verwendet werden. Wünscht man eine vollständigere Spaltung, so setzt man etwa 10% Wasser hinzu und kocht weitere 12-24 Stunden, wodurch der Gehalt an freien Fettsäuren bis auf 97—99% steigt. Hierauf fügt man Baryumkarbonat — auf 10 Teile Reagens 1 Teil Baryumkarbonat — oder soviel hinzu, daß, wenn die wieder aufgekochte Masse nach dem Erkalten in einer entnommenen Probe auf Zusatz von einigen Tropfen Methylorangelösung sich nach 15-20 Minuten nicht mehr rötet, in diesem Zustande die Fettsäuren an der Luft keine nachteiligen Veränderungen mehr erleiden.

# Prüfung der Zwischenprodukte des Verseifungsprozesses

Der Gang des Verseifungsprozesses wird in der Weise verfolgt, daß man in gewissen Zeiträumen in den betreffenden Apparaten Proben entnimmt und in diesen das Verhältnis zwischen freier Fettsäure und Neutralfett bestimmt, indem man die Probe bei der Schwefelsäureverseifung mit Wasser und bei den übrigen Verfahren mit verdünnter Schwefelsäure kocht und die Säurezahl und die Verseifungszahl ermittelt. Unter Annahme, daß 100 Teile Neutralfett 95 Teile Fettsäuren liefern, ergibt sich das Verhältnis von freier Fettsäure zum Neutralfett im Moment der Probenahme aus der Proportion:

$$f: N = s: 1,053 (k - s),$$

wo s die Säurezahl, k Verseifungszahl, f freie Fettsäure, N Neutralfett bedeuten.

Lach bringt folgendes Beispiel über den Verlauf einer Verseifung von Talg mit 3  $^{0}/_{0}$  Kalk im Autoklaven unter 10 Atmosphären Druck.

and the second second second second second second second second second second second second second second second

#### Die Verseifungsmasse enthielt:

nach	1	Stunde	64,5	$^{0}/_{0}$	unverseifbares	Fet
22	2	Stunden	24,0	:2	"	77
77	3	"	22,6	27	*7	77
22	4	<b>27</b>	15,3	77	"	29
**	5	"	11,4	77	79	12
77	6	77	9,2	77	יי	לל
22	7	"	6,0	;;	27	77
"	8	<b>?</b> ?	$^{2,6}$	77	>7	;)
77	9	77	$^{2,1}$	"	27	77
77	10	"	0,9	"	<b>&gt;&gt;</b>	77
"	12	"	0,7	"	"	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •

# b) Darstellung von Kerzenmaterial aus Ölsäure

Seitdem Stearin in der Fabrikation von Kerzenmaterial angewendet wird, ist das Augenmerk der Fabrikanten auf das im Vergleiche mit den festen Säuren meist minderwertige Nebenprodukt der Stearinfabrikation, die Ölsäure, gerichtet worden, indem man bestrebt ist, diese in eine ungesättigte Säure oder in ein besser verwendbares festes Kerzenmaterial umzuwandeln; doch haben die bisherigen Bestrebungen, diese Aufgabe in einer zufriedenstellenden Weise zu lösen, zu keinem durchschlagenden Erfolge geführt.

Die Umwandlung von Ölsäure in Elaïdinsäure mittels salpetriger Säure ist nur bei frischer Ölsäure einigermaßen regelmäßig, sonst nicht vollständig; aber schon die Reinigung der erhaltenen rohen Elaïdinsäure verteuert dieses Verfahren. Das auf der Natriumbisulfitreaktion basierende Verfahren ist eine umkehrbare Reaktion und liefert daher schlechte Ausbeute an Elaïdinsäure; übrigens ist auch reine Elaïdinsäure ein schlechtes Material für Kerzen.

P. de Wilde und Reychler haben versucht, durch Erhitzen von Ölsäure mit 1°/0 Jod auf 270—280° C Stearinsäure herzustellen, und es gelang 70°/0 zu erhalten, was sich für ein technisch brauchbares Verfahren als weit ungenügend erwies. Auch das billigere Brom und Chlor führten zu keinen besseren Resultaten.

Die Umwandlung in Palmitinsäure durch Schmelzen mit Ätzalkalien nach Varrentrapp ist im großen Maßstabe versucht worden, erwies sich aber wegen der hohen Kosten und der großen Gefahr infolge der Entwicklung von Wasserstoff als nicht praktisch. Die nach diesem Verfahren hergestellten Kerzen hatten einen widerlichen Geruch und faßten sich fettig an. Pastrovich erhielt nach diesem Verfahren aus technischem, zweimal gepreßtem Elaïn mit der Jodzahl 75,16 Fettsäuren vom Titer 50,0° C und der Jodzahl 20,30, die aber wegen der dunklen Farbe destilliert werden mußten; die vollständige Entfernung der bei diesem Prozeß gleichzeitig entstandenen Essigsäure aus den gewonnenen Fettsäuren machte große Schwierigkeiten.

Zürrer ließ Chlorgas oder Chlor entwickelnde Mischungen auf Ölsäure einwirken und behandelte dann die Chlorderivate unter 8-10 Atmosphären Druck mit Zinkstaub oder Eisenpulver, die gebildeten Metallstreifen wurden dann mit Säure zerlegt, und er erhielt feste, gesättigte Fettsäuren. Diese Reaktion ist aber nicht durchführbar, da bei der Reduktion von Monochlorstearinsäure Ölsäure zurückgebildet wird. wie es sich auch in den Versuchen mit Bromderivaten der Stearinsäure von Lewkowitsch herausgestellt hat. Die Ölsäure wurde zuerst in Monobromstearinsäure oder Dibromstearinsäure verwandelt, die Reaktion verlief aber resultatlos, da bei der Reduktion mit Wasserstoff keine Stearinsäure erhalten werden konnte.

Ch. Tissier soll die direkte Umwandlung der Ölsäure in Stearinsäure und gleichzeitige Verseifung der Fette durch Erhitzen derselben mit granuliertem Zink oder Zinkstaub und Wasser im Autoklaven gelungen sein. Gerade das Gegenteil der Tissierschen Resultate ergibt sich aus den Versuchen von J. Freundlich und O. Rosauer<sup>1</sup>), die bei zwei Versuchen 1,6 und 3,37 % Stearinsäure erhielten; wurden aber statt der freien Fettsäuren Neutralfette angewandt, so konnte überhaupt keine Zunahme der Stearinsäure konstatiert werden.

Auch die Erhitzung der Ölsäure mit Zinkchlorid auf 200° C führte zu keinem brauchbaren technischen Verfahren, da die Menge der unangegriffenen Ölsäure und die beträchtliche Menge der flüssigen unverseifbaren Substanz, die hierbei gebildet wurde, zu groß war. Max v. Schmidt erhitzte 10 Teile Ölsäure mit 1 Teil Zinkchlorid auf 180° C. kochte mehrmals mit verdünnter Salzsäure, bis eine Probe beim Abkühlen erstarrte, dann mit Wasser aus, destillierte die Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf und trennte das Destillat in Stearin und Ölsäure. Das auf diese Weise hergestellte technische Stearin hat nach Benedikt<sup>2</sup>) folgende Zusammensetzung:

Flüssige Anhydride									
Stearolakton									
Ölsäure und Isoölsäur	e							$40^{0}/_{0}$	
$\beta$ -Hydroxystearinsäure									
Gesättigte Fettsäuren	(	dure	ch	Dif	fer	enz	2)	$2^{0}/_{0}$	
								100°/o	

Lewkowitsch3) hat gefunden, daß außer Hydroxystearinsäure keine gesättigten Fettsäuren entstehen. Shukow und Schestakow4) geben an, daß sie nie mehr als 8-9% Stearolakton erhalten konnten.

Das Rohprodukt wurde in einem Strome überhitzten Dampfes destilliert und das Destillat in einer hydraulischen Presse in Kerzen-

J. Freundlich und O. Rosauer, Chem. Ztg. 1900, 506.
 Benedikt, Monatshefte f. Chemie 1890, 71.

<sup>3)</sup> Lewkowitsch, Journ. Soc. Chem. Ind. 1897, 392.

<sup>4)</sup> Shukow und Schestakow, Journ. f. prakt. Chem. 67, 418 (1903).

material und Ölsäure geschieden. Das so erhaltene Kerzenmaterial hatte folgende Zusammensetzung:

Stearolakton . . .  $75,8^{\circ}/_{\circ}$  Isoölsäure . . .  $15,7^{\circ}/_{\circ}$  Feste Fettsäuren . .  $8,5^{\circ}/_{\circ}$   $100^{\circ}/_{\circ}$ 

Die Einwirkung von Zinkchlorid auf Ölsäure scheint in ähnlicher Weise zu verlaufen, wie die der Schwefelsäure. Es bilden sich wahrscheinlich zwei isomere Chlorzinkadditionsprodukte, die beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Chlorzink und zwei isomere Oxystearinsäuren zerlegt werden, von denen die eine unter Verlust von 1 Molekül Wasser in Stearolakton übergeht.

Dieselben Oxystearinsäuren erhielt Geitel bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Ölsäure in der Kälte, nur bildet sich beim Kochen des Produktes mit Wasser das Stearolakton in geringer, die gewöhnliche Oxystearinsäure in überwiegender Menge. Bei der folgenden Destillation im Dampfstrome geht das Stearolakton unverändert über, während die Oxystearinsäure Ölsäure und Isoölsäure liefert.

Shukows Methode zur Umwandlung der Ölsäure und ihrer Isomeren in Stearolaktone besteht darin, daß man auf jedes Molekül Ölsäure 1 Molekül konzentrierte Schwefelsäure bei Temperaturen von 60—90°C einwirken läßt. Das Reaktionsgemisch wird mit reinem oder mit natriumsulfathaltigem heißem Wasser wiederholt gewaschen, wobei die gebildete Oxystearinsäure in Stearolakton übergeht.

Hartl entfernt zuerst aus der zu verwendenden Ölsäure die fremden organischen Substanzen durch Destillation mit Wasserdampf, um die Dampffärbung der Sulfofettsäuren zu verhindern. Die so erhaltene Ölsäure wird mit Schwefelsäure von 58°—60° Bé behandelt und in offenen Gefäßen mit 1—10°/0 Zinkstaub bis auf 100° C erhitzt und dann mit verdünnter Mineralsäure gekocht, um die gebildeten Metallsalze zu zersetzen. Die so erhaltene Masse wird gepreßt und als Kerzenmaterial verwendet.

W. Burton versetzt eine Lösung von Ölsäure in einem flüssigen Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe mit Schwefelsäure, wodurch sich Sulfoölsäure bildet, und leitet in die Lösung Dampf ein; es entsteht dabei Oxystearinsäure. Nach dem Absetzen wird die Schwefelsäure abgeblasen, das Gemisch dann mit heißer Naphta versetzt, um die Oxystearinsäure aufzulösen und auskristallisieren zu lassen.

Das Verfahren von Sabatier und Senderens, Ölsäure in Stearinsäure umzuwandeln, besteht in der Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, Nickelpulver auf Ölsäure. Dieses Verfahren ist im großen noch nicht ausgeführt worden.

### Stearinpech

Stearinpech (Goudron) ist ein teerartiger Rückstand, der bei der Destillation der Fettsäuren in der Blase bleibt. Der ursprüngliche Rückstand wird gewöhnlich in eine andere Blase gebracht und einer Destillation mit überhitztem Wasserdampf bei etwa 300°C unterworfen, wonach eine schwarze, dicke, asphaltartige Masse zurückbleibt.

Stearinpech enthält geringe Mengen freier Fettsäuren und Neutralfett, etwa 10% zusammen, und hauptsächlich Kohlenwasserstoffe, die von der Zersetzung bei der Destillation herrühren. Donath1) fand in einem von ihm untersuchten Stearinpech etwa 21% in Alkohol löslicher Bestandteile und ca. 9% unverseifbarer Bestandteile. Die Destillation der Probe lieferte hauptsächlich Kohlenwasserstoffe. Auch Stas fand bei der Destillation der rohen Fettsäuren bis zu 5% Kohlenwasserstoffe und Krey<sup>2</sup>) konnte aus Stearinpech durch die Destillation unter Druck petroleumähnliche Kohlenwasserstoffe isolieren. Die Fettpeche (Stearinpech, Wollpech) lassen sich durch ihre definitiven Säure- und Verseifungszahlen vom Petroleumpech, den Rückständen der Erdöldestillation unterscheiden. Außerdem zeichnen sich die weichen und mäßig harten Fettpeche durch einen bedeutenden, an verseifbaren Substanzen und einen an Fett erinnernden Geruch aus; die harten Fettpeche enthalten bedeutend weniger verseifbarer Substanzen, dagegen ist das Petroleumpech durch seinen minimalen Gehalt an verseifbaren Substanzen charakterisiert, wie aus den Untersuchungen von Holde und Marcusson3) hervorgeht. fanden:

	Säurezahl	Verseifungs- zahl
Bei weichen und mäßig harten Fettpechen Bei harten Fettpechen (6 Proben) Bei sehr dickflüssigem hartem und weichem	9,2—22,5 0,2—4,0	11,5—34,0 2,2—7,2
Petroleumpech	0,11,2	1,1-2,6

Die Untersuchungen von Donath<sup>4</sup>) ergaben folgende Zusammensetzung der Fettpeche:

- 1. Hochsiedende Kohlenwasserstoffe gesättigter und ungesättigter Natur;
- 2. Reste von Fettsäuren, Glyzeriden, sowie anderen Fettsäureestern;
- 3. Fettsäureanhydride und Laktone;

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Donath, Chem. Ztg. 1893, 1788. <sup>2</sup>) Krey, Chem. Ztg. 1894, 183.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Holde und Marcusson, Mitteil. Techn. Versuchs-Anst. Charlottenburg 18, 147 (1900).

<sup>4)</sup> Donath, Chem. Revue d. Fett- und Harz-Ind. 12, 42 u. 70 (1905).

0

- 4. Eine geringe Menge von Mineralsubstanzen;
- 5. Wollpeche und Stearinwollpeche enthalten außerdem Cholesterine, höhere Fettalkohole usw.

Donath analysierte 2 Stearingoudrone und 2 Stearinwollpeche und fand im

### Stearingoudron:

									$I 16,12^{0}/o$	II 31,08°/c
a.	Ste	ari	nsä	ure	be	rec	hne	et	82,01 "	67,59 "
									2,40 "	1,35 "
									14,07 "	16,70 "
									<b>4</b> 6,56 "	70,32 "
	a.	a. Ste	a. Steari	a. Stearinsä	a. Stearinsäure	a. Stearinsäure be	a. Stearinsäure berec	a. Stearinsäure berechne	a. Stearinsäure berechnet	a. Stearinsäure berechnet $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

Der in Äther unlösliche Rückstand betrug bei den eigentlichen Stearinproben 0,97—8,67%, bei den Stearinwollpechen 52,84% und 77,56%.

## c) Kerzenfabrikation

Je nach dem Material, aus dem man die Kerzen darstellt, unterscheidet man 1. Talgkerzen, 2. Stearinkerzen, 3. Paraffinkerzen, 4. Ceresinkerzen, 5. Walratkerzen und 6. Wachskerzen.

#### 1. Talgkerzen

Früher wurden die Talgkerzen durch Ziehen hergestellt, wie dies bei den Wachskerzen noch heute stattfindet, jetzt aber werden sie wie die Stearinkerzen gegossen. Die Talgkerze hat nur noch untergeordnete Bedeutung, sie ist den Stearin- und Paraffinkerzen fast vollständig erlegen. Zur Herstellung der Talgkerzen wendet man reinen, schmutzund wasserfreien, harten Talg (Kerntalg) an; weicher Talg wird mit Preßtalg zusammengeschmolzen, um seine Konsistenz härter und auf solche Weise zum Kerzengießen verwendbar zu machen.

Die Untersuchung der Kerzen resp. des Materials geschieht in derselben Weise wie beim Talg.

#### 2. Stearinkerzen

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Stearinkerzen dient das technische Stearin, das praktisch aus einem Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure besteht. Dieses kommt in Form von weißen, durchscheinenden Kuchen vor, die noch nicht so rein sind, um als Kerzenmaterial verwendet zu werden, und werden daher zur Entfernung der mechanischen und chemischen Verunreinigungen zuerst mit sehr verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser ausgekocht und stehen gelassen, bis sich die Masse vollständig klärt.

Die verschiedenen Eigenschaften der Stearinsäure in Gemisch mit Palmitinsäure und des Talges bedingen einige Abweichungen in der Fabrikation der Kerzen. Diese ergibt sich schon aus dem höheren Schmelzpunkte des Säuregemisches etwa nur 10-20° C und der Neigung. beim Erkalten eine großblättrig kristallinische Gestalt anzunehmen, weshalb die Kerzen zerbrechlich und rauh werden und beim Brennen ablaufen. Zur Beseitigung dieser Übelstände setzt man etwa 2% Wachs oder 20% Paraffin hinzu. Vor dem Eingießen der Masse in Formen kühlt, man unter Umrühren bis fast zum Erstarrungspunkt, dem rahmartigen Aussehen ab, wobei die Masse in einen dichtkörnigen Zustand übergeht. Die Kerzenformen, die hauptsächlich aus Zinn, ferner Blei. Wismuth und Kadmium enthaltender Legierung besteht, werden durch Wasserdampf oder im Wärmeofen vorgewärmt, da kalte Formen sich unvollständig ausfüllen. Das Gießen geschieht in verschiedenen Maschinen. Damit die Stearinsäure nicht überhitzt wird und dadurch eine bräunliche Farbe annimmt, wird diese in einem kupfernen verzinnten Kessel mit Ablaßhahn und doppelten Wänden zur Dampfheizung geschmolzen, von diesem in einen nebenstehenden Kessel abgelassen und darin zum Erkalten bis zu rahmartiger Konsistenz gerührt, um endlich in die Formen gegossen zu werden.

Das Polieren der Kerzen geschieht in der Weise, daß sie mit einem mit Spiritus befeuchteten Flanellappen bis zur Trockne gerieben werden; am schnellsten und einfachsten geschieht das mittels eines Apparates, der zugleich als Abschneidemaschine dient.

#### 3. Paraffinkerzen

Das Paraffin ist das schönste Material zu Kerzen; diese haben aber den Übelstand, bei längerem Stehen sich zu biegen. Dieser Übelstand wird durch einen Zusatz von Stearinsäure beseitigt, der sich nach dem Schmelzpunkte des zur Verfügung stehenden Paraffins richtet. Der Zusatz der Stearinsäure beträgt 3—15 %, andererseits wird aber die Masse für die Stearinkerzen mit 15—20 % Paraffin vermischt, so daß das Material zu den Paraffin- und Stearinkerzen tatsächlich ein Gemisch von Paraffin und Stearin in verschiedenen Verhältnissen darstellt. Um feste, hartbrüchige, beim Zerbrechen knackende, klappernde Kerzen zu erhalten, erwärmt man das Paraffin auf 60—70 °C und die Formen auf etwa 45 °C. Sobald diese gefüllt sind, taucht man sie sofort in kaltes Wasser, um rasch abzukühlen und durch Nachgießen voll zu erhalten; nach einer Stunde werden die Kerzen aus der Form gelöst.

Das in der Paraffinkerzenfabrikation angewendete Material ist ein Gemenge verschiedener Paraffine mit verschiedenen Schmelzpunkten:

Paraffin aus Bogheadkohle schmilzt bei 45-51° C

" Braunkohle " " 54° C

" " Torf " " 46,7° C

Paraffin aus Rangoonteer schmilzt bei  $61,0^{\circ}$  C , Ozokerit , 56—82 ° C.

Paraffin stellt ein Gemisch der höheren, festen über 300°C siedenden Grenzkohlenwasserstoffe dar. Es ist eine weiße, wachsähnliche, geruch- und geschmacklose Masse, die, je nach der Darstellung, zwischen 45° und 82°C schmilzt und deren spezifisches Gewicht zwischen 0,869 und 0,943 liegt. Paraffin wird hauptsächlich aus drei Quellen erhalten, nämlich Petroleum, Braunkohle und Ölschiefer. Das Erdöl von Boryslaw (Galizien) ist reich daran, während die stark naphtenhaltigen Erdölarten in der Regel fast paraffinfrei sind. Besonders wichtig ist seine Darstellung durch trockene Destillation der verschiedensten Naturstoffe. Reichenbach fand es zuerst 1830 unter den Destillationsprodukten des Holzes auf und seit 1850 ist die Paraffingewinnung durch trockene Destillation Gegenstand einer bedeutenden Industrie.

Darstellung des Paraffins. Das Produkt der Trockendestillation der Braunkohle, der Braunkohlenteer, wird nach dem Entwässern einer fraktionierten Destillation unterworfen, bei der es sich hauptsächlich darum handelt, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibenden Destillate von den später übergehenden, kristallisierenden Destillaten. der sogenannten "Paraffinbutter", zu trennen. Die Paraffinbutter wird durch Abpressen in mit Kühlrahmen versehenen Filterpressen von den schweren Ölen befreit, wobei gelbe Paraffinschuppen erhalten werden, die mit Photogen (Braunkohlenbenzin - die leicht flüchtigen, bei der Braunkohlenteerdestillation gewonnenen Fraktionen) gewaschen und unter starkem Druck in hydraulischen Pressen abgepreßt werden. Nun wird das so erhaltene Produkt mit 2-3% Entfärbungspulver, Blutlaugensalzrückständen oder Thonolin (Tonerdesilikat) behandelt, im geschmolzenen Zustand durch ein Faltenfilter filtriert und in Blechformen zu Tafeln erstarren gelassen, wobei ein weißes Paraffin resultiert. Man unterscheidet "Hartparaffin", das zur Kerzenfabrikation dient, und "Weichparaffin", das zum Tränken der Zündhölzer Verwendung findet.

## Untersuchung des Paraffins

Die Schmelz- und Erstarrungspunkte der verschiedenen Paraffinsorten variieren beträchtlich, ebenso die spezifischen Gewichte. Für die Bewertung des Paraffins ist der Schmelzpunkt wie der ihm naheliegende Erstarrungspunkt im Handelsverkehr maßgebend; je höher derselbe liegt, um so wertvoller ist das Produkt. Eine einheitliche Methode, den Erstarrungspunkt des Paraffins zu bestimmen, ist bis jetzt noch nicht vereinbart worden, daher sind im Handelsverkehr drei verschiedene Methoden maßgebend: 1. die vom Verein für Mineralölindustrie in Halle a. S. vorgeschriebene, die sogenannte Deutsche Probe, 2. Englische Probe und 3. Amerikanische Methode.

Deutsche Probe. "Ein kleines, mit Wasser gefülltes Becherglas von ungefähr 7 cm Höhe und 4 cm Durchmesser wird bis ungefähr 70° C erwärmt, und auf das erwärmte Wasser ein kleines Stückchen des zu untersuchenden Paraffins geworfen, so groß, daß es nach dem Zusammenschmelzen ein rundes Auge von etwa 6 mm Durchmesser bildet. Sobald dieses flüssig ist, wird in das Wasser ein Celsiusthermometer von der durch den Verein festgestellten Einrichtung so tief eingetaucht, daß das längliche Quecksilbergefäß ganz von Wasser bedeckt wird. Sobald sich auf dem Paraffinauge ein Häutchen bildet, wird der Erstarrungspunkt an der Skala des Thermometers abgelesen. Während dieser Operation muß das Becherglas durch eine Umgebung von Glastafeln sorgfältig vor Zugluft geschützt werden, und darf der Hauch des Mundes beim Beobachten der Skala das Paraffinauge nicht treffen" 1).

Englische Probe. Man schmilzt in einem Reagenzglase Paraffin unter fortwährendem Umrühren mit einem kleinen Thermometer und läßt den Inhalt langsam abkühlen. Da bei Paraffin die Quecksilbersäule des Thermometers etwa ½ Minute stationär bleibt. so läßt sich der Schmelzpunkt oder der "Schmelzgrad" mit der größten Bequemlichkeit und Schärfe ablesen.

Amerikanische Methode. Man senkt ein Thermometer mit runder Quecksilberkugel in ein mit einer genügenden Menge geschmolzenen Paraffins gefülltes 9 cm weites Becherglas ein, so daß die Kugel sich nur zu ³/4 in der Paraffinmasse befindet. Während des laugsamen Erkaltens der flüssigen Masse fixiert man diejenige Temperatur, bei der die ersten Anzeichen einer Haut, die sich von den Gefäßwänden bis zum Thermometer hinzieht und betrachtet diesen Moment als Schmelzpunkt.

Die deutsche und amerikanische Methode geben sehr unsichere Resultate, dagegen erweist sich die englische als die genaueste Methode. Graefe hat nachgewiesen, daß bei der Bestimmung des Schmelzpunktes nur diejenigen Methoden einwandsfreie Resultate liefern, die auf dem Freiwerden der latenten Wärme beruhen, also die Methoden zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Finkener, Dalican, Wolfbauer und Shukow.

Da das Kerzenmaterial aus verschiedenen Gemischen von "Stearin" und Paraffin besteht und der Schmelzpunkt eines Gemisches von Stearin und Paraffin nicht aus den Schmelzpunkten der Komponenten berechnet werden kann, empfiehlt es sich, in Betrieben Tabellen für das verarbeitete Material auszuarbeiten. Die folgenden Tabellen enthalten die von J. Redwood bestimmten Schmelzpunkte von Gemischen aus Paraffin und Stearin.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Chem. Ztg. 11, 784.

Schmelzpunkte von Kerzenmaterial aus schottischem Paraffin und "Stearin" (J. J. Redwood). Tabelle 1

Par	affin	"Ste	Gemisch		
Prozente	Prozente Schmelzpunkt Prozen		Schmelzpunkt ° F	Schmelzpunkt <sup>o</sup> F	
90	102	10	121	100	
80	102	20	121	98,5	
70	102	30	121	100	
60	102	40	121	104,5	
50	102	50	121	110,5	
40	102	60	121	111,0	
30	102	70	121	113,5	
20	102	80	121	117,5	
10	102	90	121	119,0	

Tabelle 2

Paraffin		"St	Gemisch		
Prozente	Schmelzpunkt ° F	T I FIOZEILE		Schmelzpunkt <sup>o</sup> F	
90	120	10	123	118	
80	120	20	123	116,5	
70	120	30	123	114	
60	120	40	123	112	
50	120	50	123	110	
40	120	60	123	109	
30	120	70	123	113	
20	120	80	123	118,5	
10	120	90	123	119,5	

Tabelle 3

Para	Paraffin		"Stearin"					
Prozente	Schmelzpunkt F	Prozente	Schmelzpunkt	Schmelzpunkt ° F				
90	120,25	10	129,75	118,50				
80	120,25	20	129,75	116,75				
70	120,25	30	129,75	114,50				
60	120,25	<b>4</b> 0	129,75	112,25				
50	120,25	50	129,75	113				
40	120,25	60	129,75	118,75				
30	120,25	70	129,75	122				
20	120,25	80	129,75	124,50				
10	120,25	90	129,75	127				

Tabelle 4

Par	affin	"Ste	Gemisch		
Prozente	Prozente Schmelzpunkt Prozente		Schmelzpunkt  OF	Schmelzpunkt ° F	
90	125	10	121	123	
80	125	20	121	121	
70	125	30	121	119	
60	125	40	121	117,5	
50	125	50	121	114	
40	125	60	121	111	
30	125	70	121	107	
20	125	80	121	114	
10	125	90	121	117	

Tabelle 5

Paraffin		"Ste	Gemisch		
Prozente	Schmelzpunkt ° F	Prozente	Schmelzpunkt • F	Schmelzpunkt  F	
90	130	10	121	128	
80	130	20	121	125,5	
70	130	30	121	123	
60	130	40	121	121	
50	130	<b>5</b> 0	121	118,5	
40	130	60	121	114	
30	130	70	121	109	
20	130	80	121	115,5	
10	130	90	121	118	

Tabelle 6

Paraffin		"Ste	Gemisch	
Prozente	Schmelzpunkt F	Prozente	Schmelzpunkt  F	Schmelzpunkt • F
90	132,50	10	129,75	130,50
80	132,50	20	129,75	128,50
70	132,50	30	129,75	126,50
60	132,50	<b>4</b> 0 ·	129,75	124,25
50	132,50	50	129,75	121,00
40	132,50	60	129,75	117,75
30	132,50	70	129,75	119,50
20	132,50	80	129,75	125,25
10	132,50	90	129,75	127,50

Schmelzpunkt von Kerzenmaterial aus thüringischem Paraffin und "Stearin" (Scheithauer)

				`			
Paraffin	vom Schmelz- punkt	"Stearin" vom Schmelz- punkt 54° C	Schmelz- punkt des Gemisches	Paraffin	vom Schmelz- punkt	"Stearin" vom Schmelz- punkt 54°C	Schmelz- punkt des Gemisches
00.0	265	10.0	265	000	40.5	100	47 5
90,0	36,5	10,0	36,5	90,0	48,5	10,0	47,5
66,6	36,5	33,3	39,0	66,6	48,5	33,3	45,0
$33,\!3$	36,5	66,6	45,75	33,3	48,5	66,6	47,75
10,0	36,5	90,0	51,75	10,0	48,5	90,0	$52,\!5$
90,0	37,5	10,0	36,5	90,0	50,0	10,0	49,0
66,6	37,5	33,3	35,5	66,6	50,0	33,0	47,0
33,3	37,5	66,6	<b>47,</b> 0	33,3	50,0	66,6	47,5
10,0	37,5	90,0	<b>52</b> ,0	10,0	50,0	90,0	52,5
90,0	40,75	10,0	39,75	90,0	54,0	10,0	53,0
$66,\!6$	40,75	33,3	40,50	66,6	<b>54,</b> 0	33,3	49,0
33,3	40,75	66,6	47,50	33,3	<b>54</b> ,0	66,6	47,0
10,0	40,75	90,0	52,00	10,0	<b>54,</b> 0	90,0	52,5
90,0	45,0	10,0	44,0	90,0	56,5	10,0	55,5
66,6	45,0	33,3	40,75	66,6	56,5	33,3	52,0
33,3	45,0	66,6	48,0	33,3	56,5	66,6	47,5
10,0	45,0	90,0	52,5	10,0	56,5	90,0	52,5

Terret bestimmte die Schmelzpunkte der einzelnen aufeinanderfolgenden Fraktionen, in die drei Paraffine zerlegt wurden. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle angegeben.

(Tabelle s. Seite 640.)

Die Scottish Mineral Oil Association hat folgende Vorschriften zur Untersuchung des Paraffins gegeben:

Probeziehen der Paraffinschuppen. Die Proben werden mittels eines Metallrohres entnommen, einzeln gut durchgemischt und in weithalsige, mit Glasstopfen verschließbare Flaschen gebracht, wobei die Flaschen vollständig gefüllt werden müssen, damit kein Verdampfen und keine Ansammlung in den oberen Teilen stattfinden kann. Auch müssen die Schuppen in den Flaschen gut zusammengepreßt sein.

Bestimmung von Verunreinigungen im Rohparaffin. Man schmilzt eine gewogene Menge, nicht weniger als  $453,58~\mathrm{g}=1$  engl. Pfund, läßt absetzen, gießt das Paraffin ab, digeriert den Rückstand mit Petroleumäther (oder Schieferölnaphtha), bringt auf ein trocknes gewogenes Filter, wäscht ihn mit Petroläther nach, trocknet und wägt.

Schmelzpunkte	der	einzelnen	aus	Paraffin	erhaltenen
		Fraktion	en		

Nr. der Fraktion	Schmelz- punkt 126° F	Schmelz- punkt 111°F	Schmelz- punkt 102° F	Nr. der Fraktion	Schmelz- punkt 126 ° F	Schmelz- punkt 111 ° F	Schmelz- punkt 102 ° F
1	119,0	103,0	94,0	11	124,0	110,5	100,0
2	120,0	104,0	94,0	12	125,0	112,0	102,0
3	120,5	104,5	94,5	13	126,0	113,0	103,5
4	121,0	105,0	95,0	14	127,0	113,5	105,0
5	121,0	106,0	96,0	15	128,0	114,5	106,5
6	121,0	107,0	97,5	16	129,0	116,0	108,0
7	121,5	107,5	98,0	17	130,0	117,0	109,0
8	122,0	108,0	98,5	18	132,0	119,0	110,0
9	122,5	108,5	99,0	19	134,0	123,0	112,5
10	123,0	109,0	99,0	20	138,0	125,0	113,0

Bestimmung des Wassers. Diese kann nach einem der folgenden Verfahren ausgeführt werden:

- a) Destillation aus einer Kupferflasche. Man erhitzt 500 bis 800 g Paraffinschuppen in einer Kupferflasche, die mit einem Liebigschen Kühler verbunden ist. Beim Erhitzen wird das Wasser verflüchtigt und kondensiert, da gleichzeitig eine geringe Menge eines leichten Öles übergeht; das Destillat wird in einem engen Meßzylinder aufgefangen. Das Kühlrohr wird von dem daran haftenden Wasser mittels zuvor mit Wasser gesättigtem Petroleumäther abgewaschen und der Hauptmenge zugefügt.
- b) Prices Company Methode. 32,4 g der Paraffinschuppen werden in einer Porzellanschale unter fortwährendem Umrühren auf 110°C erhitzt, bis keine Blasen mehr entweichen, und nach dem Erkalten gewogen. 32,4 g derselben, aber vorher durch Schmelzen und Absetzenlassen vom Wasser und Schmutz befreiten Probe werden unter denselben Bedingungen erhitzt und der Verlust bestimmt. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt die Menge Wasser.

Bestimmung des Öles. Die zu untersuchende Probe wird zuerst vom Wasser und Schmutz durch Schmelzen und Absetzenlassen befreit, über Nacht bei einer Temperatur von 15,5°C stehen gelassen und die feste Masse dann fein pulverisiert. 16,2 g der so vorbereiteten Schuppen (9,5 g bei ölreichen Schuppen, die etwa 7°/o Öl enthalten) werden in ein feines Leinentuch eingepackt und mit mehreren Lagen Filtrierpapier umhüllt, so daß alles Öl aufgesaugt werden kann. Das Paket mit den Schuppen wird nun in einer mit Druckanzeiger versehenen Presse ausgepreßt; der Behälter, in dem die Schuppen sich während der